

基于离子液体萃取体系宏观超分子组装的锶分离

史策,熊世杰,沈兴海*

北京分子科学国家研究中心,放射化学与辐射化学重点学科实验室,
应用物理与技术研究中心,北京大学 化学与分子工程学院,北京 100871

摘要: Sr 的分离在放射性资源的回收利用领域有着重要意义。离子液体萃取 Sr 的体系得到了极大的拓展,但是很难实现 Sr、Cs 之间的完全分离。放射性废液的问题也关系着离子液体体系在乏燃料后处理领域的应用。本工作研究了 Sr 在离子液体萃取体系中的界面宏观超分子组装,并开展了其在锶铯分离领域的应用基础研究。首先发现并研究了 Sr^{2+} 在离子液体萃取体系中界面上的宏观超分子组装(MSA)行为,可实现宏观超分子组装的离子液体为 $\text{C}_n\text{OHmimNTf}_2$ ($n=2,3$),萃取剂为正辛基苯基- N,N' -二异丁基胺基甲基氧化膦(CMPO)和 N,N,N',N' -四辛基-3-氧戊二酰胺(TODGA)。通过质谱、核磁、红外、理论计算等方法分析了 Sr 宏观超分子组装体(Sr-MSA)的结构,提出了形成 Sr-MSA 过程的三级组装机理,即 Sr^{2+} 与 CMPO 配体形成配合物并与 C_2OHmim^+ 发生阳离子交换,进入离子液体相;配合物通过相互间的静电吸引、氢键、疏水作用、长碳链等非共价作用形成纳米尺度组装体,并可生长至介观;介观组装体逐渐转移至界面并进一步生长至宏观尺度的中间体;多个宏观中间体在 Marangoni 效应产生的界面牵引作用下发生 MSA,最终组装为单个 Sr-MSA。最后,开发了 Sr 的选择性分离方法,成功实现了水溶液中 Sr^{2+} 的一步法选择性提取和固化。形成的 Sr-MSA 可用镊子夹出从而简单实现 Sr^{2+} 从水溶液中的选择性分离。该法在高酸度环境下仍可适用,在高酸度场景如乏燃料后处理中有潜在应用价值。

关键词: 锶;宏观超分子组装;萃取;离子液体;Marangoni 效应

中图分类号:O615.11 文献标志码:A 文章编号:0253-9950(2022)01-0052-09

doi:10.7538/hhx.2022.YX.2021091

Strontium Extraction Based on Macroscopic Supramolecular Assembly in Ionic Liquid System

SHI Ce, XIONG Shi-jie, SHEN Xing-hai*

Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Fundamental Science on Radiochemistry and Radiation Chemistry Laboratory, Center for Applied Physics and Technology,
College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

Abstract: The separation of strontium is important in the recovery of radioactive resources. Ionic liquids(ILs) based extraction systems of Sr have been greatly expanded, but the separation of Sr and Cs remains a problem. In addition, the problem of radioactive waste affects the application of IL systems in the field of spent fuel reprocessing. In this work, the macroscopic supramolecular assembly(MSA) of strontium at the interface of IL extraction systems

收稿日期:2021-10-15;修订日期:2021-12-23

基金项目:国家自然科学基金联合基金重点项目(U1830202);科学挑战计划(TZ2016004)

* 通信联系人:沈兴海

and its basic research on the extraction of Sr were reported. The MSA behavior of Sr^{2+} in ionic liquid based extraction systems was studied and the structure of Sr-MSA was analyzed by mass spectrometry, ^{13}C NMR, infrared spectroscopy and theoretical calculation. Sr-MSA was formed by using $\text{C}_n\text{OHmimNTf}_2$ ($n=2, 3$) as the ILs and CMPO, TODGA as the extractants. The three-step mechanism of MSA process is proposed: complexes formed by Sr^{2+} and CMPO are extracted to IL phase. The complexes and IL assemble into nanoparticles driven by non-covalent interactions such as electrostatic attraction, hydrogen, hydrophobic interaction. The nanoparticles aggregate into mesoscopic assemblies. The mesoscopic assemblies move to the interface and grow further into macroscopic intermediates. The intermediates finally generate into Sr-MSA under the traction from Marangoni effect. A new method for the selective extraction and one-step solidification of Sr^{2+} from aqueous solutions was developed. The Sr-MSA can be taken out with tweezers easily from aqueous solution. The method can still be used in high acidity environment.

Key words: strontium; macroscopic supramolecular assembly; extraction; ionic liquids; Marangoni effect

溶剂萃取作为一种最为传统和成熟的分离方法,在金属离子的分离与富集中有着广泛的应用。微观尺度的金属离子配位作用和水合作用对萃取机理和效率均有着直接的影响。实际上,萃取剂分子和萃合物可能具有较强表面活性,萃取体系中可进一步形成胶束^[1-4]、囊泡^[5-7]等介观尺度的超分子聚集体,对萃取过程产生显著影响。本课题组曾对反相胶束与微乳液萃取分离金属离子的研究进展进行过综述^[8]。通常,萃取体系的组装最终都停留在了介观尺度。如果这些过程能进一步发生,进行宏观尺度的超分子组装,则有可能得到更加易于分离的目标产物,从而发展出一种更加简洁高效的萃取流程。

离子液体(ionic liquids, ILs)是一种由阴阳离子构成、在室温下呈现液态的有机盐类化合物,又称室温离子液体,具有对金属离子萃取效率高、辐照稳定性好以及能有效降低核事故风险等优点,在乏燃料后处理中具有重要的应用前景^[9-11]。本课题组2015年发表了一篇离子液体在乏燃料后处理中应用的综述,分别对不同萃取体系的萃取效率、萃取选择性、萃取机理、反萃以及辐照稳定性等方面进行了重点分析^[11]。此外,对离子液体体系萃取Th、U、Sr、Cs、Tc等放射性元素进行了系统的研究^[12-23]。离子液体的独特结构能够使萃取分离过程发生复杂的超分子组装行为,而且离子液体本身具有较强的表面活性^[24],如果能够设计离子液体萃取体系,使得在界面因界面张力

梯度而呈现出持续的长程作用力^[25-26],则有望实现萃取体系中的宏观超分子组装(macroscopic supramolecular assembly, MSA)。

在上述理念的指导下,本课题组制备了一种功能化离子液体己基三丁基磷二甘醇酸盐($[\text{P}_{6,4,4,4}]_2[\text{DGA}]$)并在水溶液中构筑了囊泡体系^[27]。少量 UO_2^{2+} 的加入能够诱导囊泡形成大尺度的聚集体,进而发生沉淀现象。 La^{3+} 和 Th^{4+} 可与 $[\text{P}_{6,4,4,4}]_2[\text{DGA}]$ 进行配位,但无法形成大尺度超分子结构。由此可以实现对 UO_2^{2+} 的选择性提取。此外,本课题组和中国工程物理研究院还共同报道了用正辛基苯基- N,N -二异丁基胺基甲酰基甲基氧化膦(CMPO)/1-羟乙基-3-甲基咪唑双(三氟甲基磺酰)亚胺($\text{C}_2\text{OHmimNTf}_2$)体系通过形成MSA来高效萃取 UO_2^{2+} ,萃取率接近100%^[28]。成功实现了水溶液中铀酰离子的一步法提取和固化。形成的MSA样品可以用镊子夹出从而简单地完成铀酰离子从水溶液中的分离,剩余的离子液体可以重复利用。

^{90}Sr 分离在放射性资源的回收利用领域有着重要意义。近年来,离子液体萃取Sr的体系得到了极大的拓展,如二环己基18-冠醚-6(DCH18C6)/1-烷基-3-甲基咪唑双三氟甲基磺酰亚胺($\text{C}_n\text{mimNTf}_2$)、DCH18C6/1-烷基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐(C_nmimPF_6)、4,4'-(5')-二-(叔丁基环己基)18冠6(DTB18C6)/ C_nmimPF_6 、杯[4]芳烃二(叔辛基苯并-冠-6)(BOBCalixC6)/ $\text{C}_n\text{mimNTf}_2$ 、BOBCalixC6/甲基三丁基铵双三氟甲基磺酰亚胺($[\text{Bu}_3\text{MeN}][\text{NTf}_2]$)、 N -

烷基-氮杂-18-冠-6(*N*-alkyl-aza-18C6)/*C_n*mimNTf₂等^[29-32]。但是离子液体体系对 Sr、Cs 的分离仍是一大难题,很难实现两者完全的分离。开发绿色清洁、环境友好的 Sr、Cs 分离新方法,具有重要的理论意义和应用价值。因此,本工作拟研究基于 MSA 的 Sr、Cs 分离方法。

1 实验部分

1.1 试剂

CMPO,纯度高于 98%,上海药明康德新药开发有限公司;*N,N,N',N'*-四辛基-3-氧戊二酰胺(TODGA),纯度高于 98%,上海羽朵生物科技有限公司;二(2-乙基己基)磷酸酯(HDEHP,纯度高于 98%)、2-乙基己基磷酸单 2-乙基己基酯(P507,纯度高于 95%),上海 Aladdin 公司;三苯基氧化膦(TPPO),纯度高于 98%,天津希恩思奥普德科技有限公司;三正丁基氧化膦(TBPO)、磷酸三丁酯(TBP),纯度高于 98%,均购自北京伊诺凯科技有限公司;*C₂*mimNTf₂、*C₂*OHmimNTf₂、*C₂*NH₂mimNTf₂、*C₂*COOHmimNTf₂,纯度高于 99%,均购自中国科学院兰州化学物理

研究所;1-甲基咪唑,纯度高于 98%,上海贤鼎生物科技有限公司;3-溴-1-丙醇、4-溴-1-丁醇,纯度高于 98%,均购自上海毕得医药科技有限公司;*Sr*(NO₃)₂ 与 *Cs*NO₃ 均为分析纯,北京试剂公司;HNO₃,优级纯(GR),国药集团化学试剂开发有限公司;实验用水为超纯水。本工作主要采用的离子液体和萃取剂结构如图 1 所示。

1.2 仪器

Nicolet iN10 MX 傅立叶变换红外光谱(FT-IR),美国 Thermo-Fischer 公司,波数范围为 400~4 000 cm⁻¹,采用 KBr 压片法;Mars6 Xpress 微波消解仪,美国 CEM 公司;ICAP 7400 电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS),Thermo Scientific;Solarix XR 傅立叶变换离子回旋共振质谱仪(ESI/MS),Bruker 公司;Avance III 500 MHz 核磁共振(NMR),Bruker 公司,以氘代二甲基亚砜(DMSO)为溶剂。

1.3 实验方法

(1) 萃取实验

称取一定质量的 CMPO 配体,溶于 *C₂*OHmimNTf₂ 离子液体中,配制成 60 mmol/L 的配体/离子液

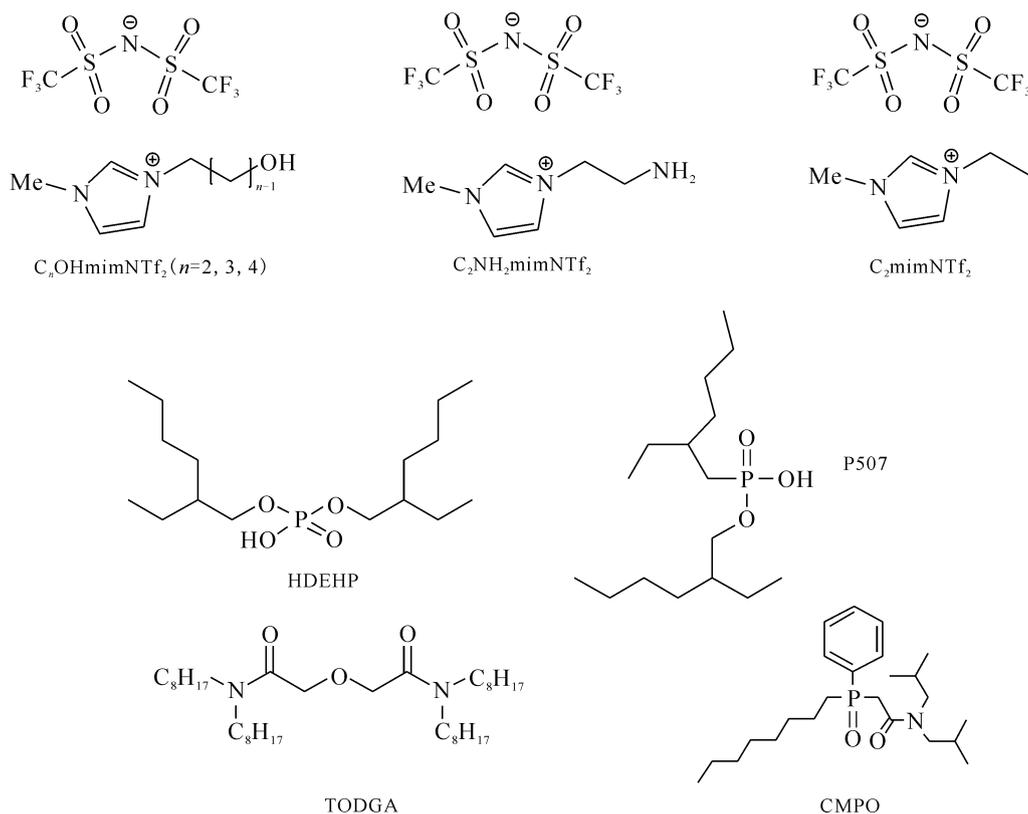


图 1 本工作涉及的离子液体和萃取剂结构

Fig. 1 Structures of ILs and extractants involved in this article

体溶液。分别称取一定质量的 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 和 CsNO_3 , 配制成一定浓度的水溶液, 并用硝酸调至 $\text{pH}=1$ 。将两者等体积混合于 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 下静置, 观察实验现象。体系平衡后分别测定水相、离子液体相、宏观超分子组装体(MSA)相中金属离子含量。

(2) 各相中金属离子含量测定

萃取完成后, 准确吸取 0.1 mL 水相溶液, 按测试要求稀释一定倍数, 制得分析样品。此后直接使用 ICP-MS 分析样品中的金属离子浓度。

准确吸取 0.1 mL 离子液体相转移入消解管中, 加入 12 mL 浓硝酸后进行微波消解。按测试要求稀释一定倍数, 用 ICP-MS 分析金属离子浓度, 计算得到离子液体相中的金属离子含量。

将 MSA 相取出, 用去离子水冲洗掉表面附着的金属离子, 再转移入消解管中, 加入 12 mL 浓硝酸后进行微波消解。按测试要求稀释一定倍数, 用 ICP-MS 分析金属离子的浓度, 并最终计算得到 MSA 相中的金属离子含量。

(3) 离子液体的合成

根据文献[33], 在冰水浴下向烧瓶中依次加入 1-甲基咪唑、3-溴-1-丙醇, $45\text{ }^\circ\text{C}$ 回流下反应 24 h ; 反应结束后, 用乙酸乙酯萃取产物, 旋蒸并干燥即得到 $\text{C}_3\text{OHmimBr}$; 将等摩尔量的 $\text{C}_3\text{OHmimBr}$ 与双三氟甲基磺酰亚胺锂在水中反应 24 h , 水洗并干燥后即可得所需的 $\text{C}_3\text{OHmimNTf}_2$ ($\text{C}_9\text{H}_{13}\text{F}_6\text{N}_3\text{O}_5\text{S}_2$)。其元素分析理论值(%): C, 25.66; H, 3.11; N, 9.97; 实验值(%): C, 25.69; H, 3.15; N, 10.15。

$\text{C}_4\text{OHmimNTf}_2$ 的合成流程: 将反应物 3-溴-1-丙醇改为 4-溴-1-丁醇, 其他与合成 $\text{C}_3\text{OHmimNTf}_2$ 相同。 $\text{C}_4\text{OHmimNTf}_2$ ($\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{F}_6\text{N}_3\text{O}_5\text{S}_2$) 元素分析理论值(%): C, 27.59; H, 3.47; N, 9.65; 实验值

(%): C, 27.65; H, 3.51; N, 9.74。

(4) 理论计算方法

利用密度泛函理论(DFT)计算了 Sr -MSA 中 Sr^{2+} 与 CMPO 的配位结构, 计算软件为 Gaussian 09 Rev. D. 01^[34]。在 DFT 计算中, 使用了 B3LYP 杂化泛函^[35-36], 所有元素均为 def2svp 基组^[37-38]。

2 结果与讨论

2.1 离子液体萃取体系中 Sr 的宏观超分子组装

CMPO/ $\text{C}_2\text{OHmimNTf}_2$ 体系对 Sr^{2+} 和 Cs^+ 的萃取实验过程示于图 2。将等体积的 60 mmol/L CMPO 的 $\text{C}_2\text{OHmimNTf}_2$ 溶液和 20 mmol/L $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 的 $\text{pH}=1$ 水溶液在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 混合后, 表现出了与传统溶剂萃取截然不同的实验现象。在反应开始的几分钟内, 大量细小、可以肉眼观测到的组装物在萃取体系中生成, 并不断向界面聚集, 进一步组装成为一颗无色透明的固体小球。相对于水相和离子液体相, 将之称为 MSA 相。随着反应的进行, 该固体小球不断长大, 此后静置约 7 d , 使得反应充分进行。最终, 在水-离子液体界面处得到了一个无色透明的宏观固体小球(Sr -MSA), 该小球可以用镊子轻易取出, 非常方便地实现了 Sr 从萃取体系中的分离。在萃取实验完成后, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ /CMPO- $\text{C}_2\text{OHmimNTf}_2$ 体系分为三相: 水相、离子液体相和 MSA 相, 测定了各相的金属离子含量, 结果示于图 3(a)。由图 3(a)可知, 64.9% 的 Sr^{2+} 被直接固化到了 MSA 相。

选择与 $\text{C}_2\text{OHmimNTf}_2$ 结构相似的其他离子液体进行实验, 研究了离子液体对 MSA 过程的影响。非羟基取代的烷基咪唑类离子液体 $\text{C}_2\text{mimNTf}_2$ 仍表现出了传统的液液萃取现象, 未

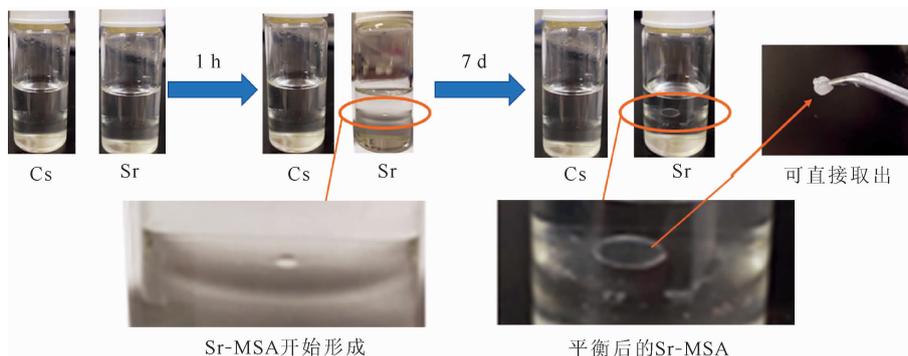


图 2 CMPO/ $\text{C}_2\text{OHmimNTf}_2$ 体系分别萃取 Sr^{2+} 、 Cs^+ 的现象

Fig. 2 Extraction of Sr^{2+} and Cs^+ based on CMPO/ $\text{C}_2\text{OHmimNTf}_2$ system

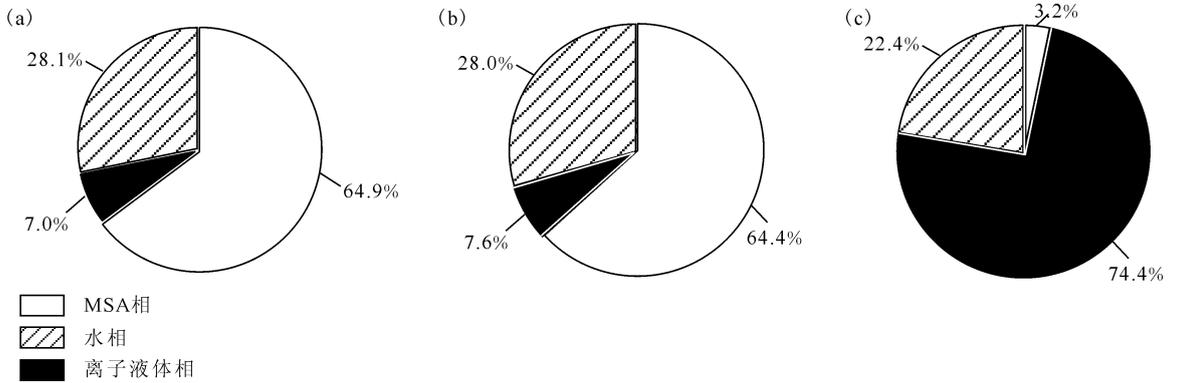


图3 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 溶液经过萃取后各相中 Sr^{2+} 含量的分布(a), $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 CsNO_3 混合溶液经过萃取后各相中 Sr^{2+} (b)、 Cs^+ (c) 含量的分布

Fig. 3 Distributions of Sr^{2+} in three phases after extraction from $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ solution(a), distributions of Sr^{2+} (b) and Cs^+ (c) in three phases after extraction from mixed solution of $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ and CsNO_3

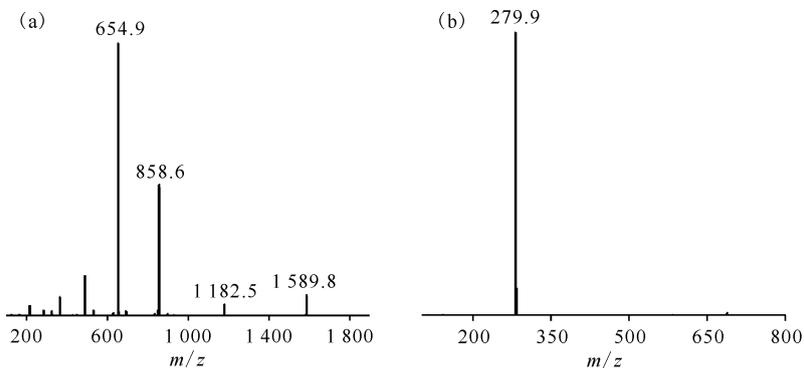
发生水-离子液体界面处的 MSA。之后,分别尝试了氨基、羧基功能化的离子液体 $\text{C}_2\text{NH}_2\text{mimNTf}_2$ 、 $\text{C}_2\text{COOHmimNTf}_2$, 仍未发现有水-离子液体界面处的 MSA 现象。这说明 $\text{C}_2\text{OHmimNTf}_2$ 的羟基对于 Sr-MSA 的形成起着重要作用。在此基础上,进一步探讨了不同羟基功能化离子液体的萃取行为。改变了羟基与咪唑环之间烷基链的长度,考察了 $\text{CMPO}/\text{C}_n\text{OHmimNTf}_2$ 体系萃取 Sr^{2+} 的情况。 $\text{C}_3\text{OHmimNTf}_2$ 体系中 50°C 下 Sr-MSA 仍可形成,但形成速率显著降低。 $\text{C}_4\text{OHmimNTf}_2$ 体系中 50°C 下无法形成 Sr-MSA,只能在两相界面间形成少量絮状物。这说明烷基链长度对 Sr-MSA 的形成有着重要作用,推测烷基链长度增长导致 C_nOHmim^+ 变大,配离子与离子液体作用时空间结构无法匹配。此外,组装过程中 NTf_2^- 也起着重要作用。保持阳离子为 C_2OHmim^+ 不变,

BF_4^- 、 PF_6^- 、 NO_3^- 、 ClO_4^- 作为阴离子的离子液体,均无法形成 Sr-MSA。

进一步考察了其他萃取剂在 $\text{C}_2\text{OHmimNTf}_2$ 中萃取 Sr^{2+} 的情况。选用了 TBP、TODGA、TPPO、TBPO、HDEHP、P507 等常用萃取剂。最终,筛选出 CMPO 和 TODGA 两种萃取剂在 $\text{C}_2\text{OHmimNTf}_2$ 中萃取 Sr^{2+} 时可形成 MSA。它们的共同点为均是含有较长烷基链的非单齿配体。

2.2 Sr 宏观超分子组装的机理研究

为了分析 Sr-MSA 的结构,首先将所得样品进行了质谱分析,结果示于图 4。由图 4 可知:正离子模式下 $m/z=654.9$ 、 858.6 的质谱峰分别归属为 $[\text{Sr}(\text{CMPO})_3]^{2+}$ 、 $[\text{Sr}(\text{CMPO})_4]^{2+}$;负离子模式下 $m/z=279.9$ 的质谱峰归属为 NTf_2^- 。实验结果表明:CMPO 配体与 Sr^{2+} 首先形成了 $[\text{Sr}(\text{CMPO})_3]^{2+}$ 和 $[\text{Sr}(\text{CMPO})_4]^{2+}$ 配离子,其中



(a)——正离子模式,(b)——负离子模式

图4 Sr-MSA 的 ESI-MS 图

Fig. 4 ESI-MS spectra of Sr-MSA

$[\text{Sr}(\text{CMPO})_3]^{2+}$ 结构占据主导;之后,离子液体的阴离子 NTf_2^- 进一步参与了 Sr-MSA 的形成过程。

测定了离子液体 $\text{C}_2\text{OHmimNTf}_2$ 和 Sr-MSA 的红外谱图,结果示于图 5。由图 5 可知: Sr 组装体的谱图与 U 组装体类似^[28], 均包含了 $\text{C}_2\text{OHmimNTf}_2$ 离子液体的所有特征吸收峰, 如 $1\ 184\ \text{cm}^{-1}$ 处为 C_2OHmim^+ 上咪唑环的伸缩振动峰, $742\ \text{cm}^{-1}$ 处为 NTf_2^- 上三氟甲基的不对称伸缩振动峰^[39]。这说明除了 NTf_2^- , $\text{C}_2\text{OHmimNTf}_2$ 的阳离子部分也参与了 Sr-MSA 形成过程。这也解释了改变离子液体阴离子和阳离子均会对 MSA 过程造成很大影响的原因。而 NO_3^- 由于具有一定的配位能力, 但在 Sr-MSA 与 U-MSA 的红外谱图中均不存在 $1\ 380\ \text{cm}^{-1}$ 处 NO_3^- 的强特征吸收峰。这说明 NO_3^- 并没有参与 Sr-MSA 的形成。采用 SrCl_2 的盐酸水溶液进行萃取实验, 发现 Sr-MSA 仍可形成, 说明萃取体系中酸根离子的改变并不会对 Sr-MSA 的形成造成影响, 这也进一步说明 NO_3^- 并没有参与 Sr-MSA 的形成。

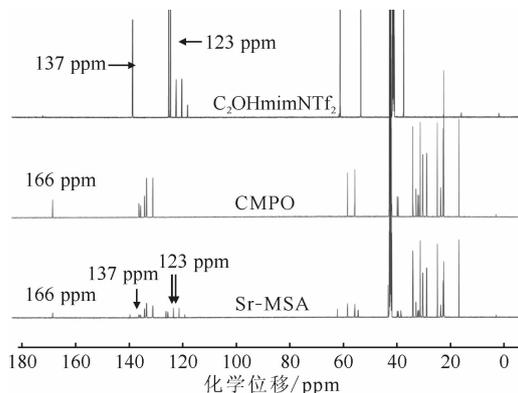


图 6 Sr-MSA、 $\text{C}_2\text{OHmimNTf}_2$ 和 CMPO 的 ^{13}C NMR
Fig. 6 ^{13}C NMR spectra of Sr-MSA,
 $\text{C}_2\text{OHmimNTf}_2$ and CMPO

采用理论计算的方式对 Sr^{2+} 与 CMPO 的配位进行了研究。DFT 计算结果表明, $[\text{Sr}(\text{CMPO})_2]^{2+}$ 进一步与一个 CMPO 分子结合形成 $[\text{Sr}(\text{CMPO})_3]^{2+}$ 的能量为 $-85.8\ \text{kcal/mol}$ ($1\ \text{kal}=4.18\ \text{J}$), 因此相比于 $[\text{Sr}(\text{CMPO})_2]^{2+}$, $[\text{Sr}(\text{CMPO})_3]^{2+}$ 更稳定。这也与质谱结果相呼应。其结构示意图示于图 7。由图 7 可知: Sr^{2+} 为六配位, 三个 CMPO 的羰基和磷氧键均参与了配位。

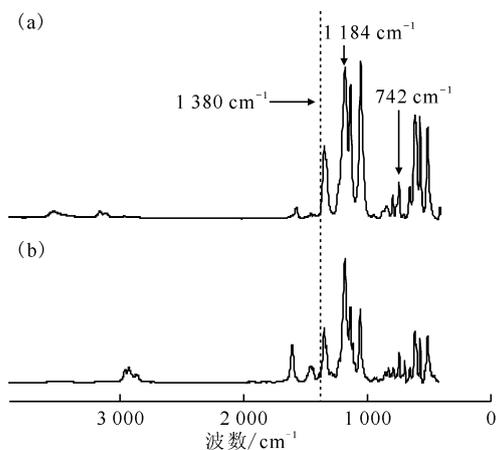


图 5 离子液体 $\text{C}_2\text{OHmimNTf}_2$ (a)
和 Sr-MSA (b) 的 FTIR 谱图

Fig. 5 FTIR spectra of $\text{C}_2\text{OHmimNTf}_2$ (a)
and Sr-MSA (b)

为了进一步确定 Sr-MSA 的化学组成, 对样品进行了 ^{13}C NMR 分析, 结果示于图 6。由图 6 可知: Sr-MSA 的 ^{13}C NMR 结果中包含了 CMPO 和 $\text{C}_2\text{OHmimNTf}_2$ 的所有峰, 如 $166\ \text{ppm}$ 处对应 CMPO 上羰基碳的峰和 $123, 137\ \text{ppm}$ 对应的咪唑环上三个碳的峰。这进一步说明 CMPO 和 $\text{C}_2\text{OHmimNTf}_2$ 均参与了 Sr-MSA 的形成。

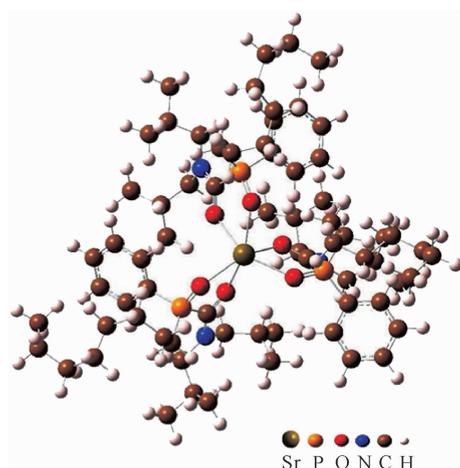


图 7 DFT 计算所得 $[\text{Sr}(\text{CMPO})_3]^{2+}$ 的结构示意图
Fig. 7 Structure of $[\text{Sr}(\text{CMPO})_3]^{2+}$
according to DFT results

结合 U-MSA 的形成机理^[28], 对 Sr-MSA 的形成机理做出以下合理推测: 该过程是一个多级的超分子组装过程。第一级结构是 Sr^{2+} 与 CMPO 形成的配合物, 配合物与 C_2OHmim^+ 发生阳离子交换, 进入到离子液体相中, C_2OHmim^+ 也会随之进入水相, 并造成界面局部 C_2OHmim^+ 的浓度

下降;第二级结构是这些配合物通过相互间的静电吸引、疏水作用、长碳链等非共价作用形成纳米尺度基本构筑单元;第三级结构为基本结构单元进一步通过氢键和范德华力生长成介观组装体,介观组装体可转移至界面并进一步生长至宏观尺度;第四级结构是界面处的多个宏观尺度中间体在 Marangoni 效应产生的界面牵引作用下,进一步聚集,最终形成单个宏观尺度的富锶固体小球,即 Sr-MSA。

2.3 基于离子液体体系宏观超分子组装的锶分离

考虑到分离锶的重要性,希望开发基于 MSA 的锶分离方法。首先,展开了 CMPO/ $C_2OHmimNTf_2$ 体系对 Cs^+ 、 K^+ 、 Na^+ 等干扰离子的萃取实验研究,将 60 mmol/L CMPO 的 $C_2OHmimNTf_2$ 溶液分别和 20 mmol/L $CsNO_3$ 、 KNO_3 、 $NaNO_3$ 的 pH=1 水溶液在 50 °C 混合。虽然萃取过程表现出了一定的萃取效率,但萃取过程与实验现象均与传统的液液萃取类似,并未在水-离子液体界面处发生 MSA 现象,更没有形成一颗宏观尺度的固体小球。这可能是由于 Cs^+ 、 K^+ 、 Na^+ 和 UO_2^{2+} 、 Sr^{2+} 相比,在体系中与 CMPO 的结合较弱,且配位方式有差异,导致难以发生进一步组装。本课题组之前的工作^[15,21]已经发现 Cs^+ 在 CMPO/离子液体体系中主要与 NTf_2^- 结合进行配位形成 $Cs(NTf_2)_2^-$,而 K^+ 、 Na^+ 无法被 CMPO/离子液体体系萃取。

Sr^{2+} 与这些干扰离子在 CMPO/ $C_2OHmimNTf_2$ 体系的萃取分离过程中表现出了不同的性质,由此可开发出锶的选择性分离方法。工作主要以 Cs^+ 为干扰离子进行研究。选择在 50 °C 下将 $Sr(NO_3)_2$ 、 $CsNO_3$ 浓度均为 10 mmol/L 的 pH=1 混合水溶液与 60 mmol/L CMPO 的 $C_2OHmimNTf_2$ 溶液进行混合后,在界面可以形成 MSA。50 °C 恒温 7 d 后,最终体系分为三相:水相、离子液体相和 MSA 相。研究各相中 Sr^{2+} 、 Cs^+ 的分布情况,分析结果示于图 3(b)、(c)。可以看到 Sr^{2+} 主要被富集在 MSA 相中, Cs^+ 主要被富集在离子液体相中。由此,通过这种方式成功实现了 Sr^{2+} 、 Cs^+ 混合水溶液中 Sr^{2+} 的一步法提取和固化,形成的 MSA 样品可以用镊子夹出从而简单的完成 Sr^{2+} 从 Sr^{2+} 、 Cs^+ 混合水溶液中的分离,整个过程中几乎不产生放射性废物。另外,虽然 Cs^+ 不参与宏观超分子组装,但 MSA 相仍混有少量 Cs^+ ,推测来自于组装过程的包裹和附着。

值得指出的是,本方法未来的应用方面如乏燃料后处理等,大部分都是高酸度环境,所以也考察了该分离方法在酸性条件下的适用性。当体系硝酸浓度升高至 3 mol/L 时,Sr-MSA 仍可形成。这一特点使得该方法在高酸度场景如乏燃料后处理中具有潜在的应用价值。

3 结 论

针对锶在离子液体萃取体系中的 MSA 及其在金属离子分离领域的应用进行了基础性研究并取得了以下成果。

(1) 发现并研究了 Sr^{2+} 在离子液体萃取体系界面处的 MSA 行为,分析了离子液体和萃取剂对该过程的影响。可实现 MSA 的离子液体为 $C_nOHmimNTf_2$ ($n=2,3$),萃取剂为 CMPO 和 TODGA。

(2) 通过质谱、核磁、红外、理论计算等方法分析了 Sr-MSA 的结构,并提出了 MSA 过程的四级组装机理,即 Sr^{2+} 与 CMPO 配体形成配合物并与 C_2OHmim^+ 发生阳离子交换,进入到离子液体相中;这些配合物与离子液体形成纳米尺度的基本构筑单元;基本构筑单元生长至介观,且介观组装体会逐渐转移至界面并进一步生长形成宏观尺度中间体;这些中间体,在 Marangoni 效应产生的界面牵引作用下,进一步的发生 MSA,最终组装为单个宏观尺度的富锶固体小球。

(3) 开展了基于 CMPO/ $C_2OHmimNTf_2$ 体系的锶分离基础性研究。能够成功实现 Sr^{2+} 、 Cs^+ 混合水溶液中 Sr^{2+} 的一步法提取和固化,形成的 Sr-MSA 样品可以用镊子夹出从而简单的完成 Sr^{2+} 的选择性分离。该法在高酸度场景如乏燃料后处理中具有潜在的应用价值。

本工作丰富了离子液体体系中的萃取方法,而且为 MSA 领域的一个重要科学问题即持续推动力问题的解决,提供了新的途径。发现了萃取过程的界面新现象,对萃取剂和萃合物分子的界面行为有望获得更为深入的理解。基于离子液体体系 MSA 的分离方法展示了良好的选择性,并且绿色环保。该法有待进一步深入研究:筛选条件以提高分离效率;探究离子液体的循环利用性;研究多种干扰离子下的选择性;并进一步研究 MSA 体系的辐照稳定性问题,以便真正实现高放废液中的选择性分离。

参考文献:

- [1] Marie C, Hiscox B, Nash K L. Characterization of HDEHP-lanthanide complexes formed in a non-polar organic phase using ^{31}P NMR and ESI-MS[J]. Dalton Trans, 2012, 41(3): 1054-1064.
- [2] 吴凯阁,沈兴海. 离子液体中 $\text{UO}_2(\text{CMPO})_3(\text{NO}_3)_2$ 的组装及 CMPO 萃取铀的机理[J]. 核化学与放射化学, 2021, 43(2): 136-141.
- [3] 冯汕城. 离子液体超分子体系及其金属离子萃取研究[D]. 北京:北京大学, 2020.
- [4] Gao S, Sun T, Chen Q, et al. Characterization of reversed micelles formed in solvent extraction of thorium(IV) by bis(2-ethylhexyl) phosphoric acid; transforming from rodlike to wormlike morphology[J]. Radiochim Acta, 2016, 104(7): 457-469.
- [5] Wang S, Yin X, Yan Y, et al. Gold extraction through vesicles self-assembled by cationic gemini surfactant and sodium deoxycholate[J]. Ind Eng Chem Res, 2016, 55(29): 8207-8214.
- [6] Seidi S, Alavi L, Jabbari A. Trace determination of cadmium in rice samples using solidified floating organic drop microextraction based on vesicular supramolecular solvent followed by flow-injection analysis-flame atomic absorption spectrometry[J]. J Iran Chem Soc, 2018, 15(9): 2083-2092.
- [7] Geng Y, Xiang Z, Lv C, et al. High efficiency gold extraction through photo-luminescent vesicles self-aggregated by sodium dodecyl sulfate and carbon quantum dots with a visual fluorescent method for Au(III) detection[J]. Sep Purif Technol, 2019, 222: 60-67.
- [8] 罗越,冯汕城,沈兴海. 反相胶束与微乳液萃取分离金属离子研究进展[J]. 核化学与放射化学, 2020, 43(1): 21-38.
- [9] Hallett J P, Welton T. Room-temperature ionic liquids: solvents for synthesis and catalysis; 2[J]. Chem Rev, 2011, 111(5): 3508-3576.
- [10] Wang L Y, Guo Q J, Lee M S. Recent advances in metal extraction improvement: mixture systems consisting of ionic liquid and molecular extractant[J]. Sep Purif Technol, 2019, 210: 292-303.
- [11] 刘海望,杨涛,陈庆德,等. 离子液体体系的萃取行为及其在乏燃料后处理中的应用前景[J]. 核化学与放射化学, 2015, 156(5): 286-309.
- [12] Yuan L, Peng J, Xu L, et al. Radiation effects on hydrophobic ionic liquid $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ during extraction of strontium ions[J]. J Phys Chem B, 2009, 113(26): 8948-8952.
- [13] Xu C, Yuan L, Shen X, et al. Efficient removal of caesium ions from aqueous solution using a calix crown ether in ionic liquids: mechanism and radiation effect[J]. Dalton Trans, 2010, 39(16): 3897-3902.
- [14] Shen X, Zhang J, Gao S, et al. Applications of typical supramolecular systems in the field of radiochemistry[J]. Prog Chem, 2011, 23(7): 1386.
- [15] Sun T X, Wang Z M, Shen X H. Crystallization of cesium complex containing bis(2-propyloxy)calix[4]-crown-6 and bis[(trifluoromethyl) sulfonyl] imide[J]. Inorg Chim Acta, 2012, 390: 8-11.
- [16] Fu J, Chen Q D, Sun T X, et al. Extraction of Th(IV) from aqueous solution by room-temperature ionic liquids and coupled with supercritical carbon dioxide stripping[J]. Sep Purif Technol, 2013, 119: 66-71.
- [17] Gao S, Sun T X, Chen Q D, et al. Improvement of the cloud point extraction of uranyl ions by the addition of ionic liquids[J]. J Hazard Mater, 2013, 263: 562-568.
- [18] Sun T X, Shen X H, Chen Q D. A further understanding of the cation exchange mechanism for the extraction of Sr^{2+} and Cs^+ by ionic liquid[J]. Sci China Chem, 2013, 56(6): 782-788.
- [19] Sun T X, Shen X H, Chen Q D, et al. Identification of F^- and SO_4^{2-} as the radiolytic products of the ionic liquid $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ and their effect on the extraction of UO_2^{2+} [J]. Radiat Phys Chem, 2013, 83: 74-78.
- [20] 吴京珂,沈兴海,陈庆德. CMPO-离子液体萃取分离铀(VI)体系的电化学性质[J]. 物理化学学报, 2013, 29(8): 1705-1711.
- [21] Sun T X, Shen X H, Chen Q D. Investigation on the selective extraction of UO_2^{2+} from aqueous solution by CMPO and TBP phosphate using ionic liquid as solvents[J]. Acta Phys-Chim Sin, 2015(Suppl.): 32-38.
- [22] Fu J, Chen Q, Shen X. Stripping of uranium from an ionic liquid medium by TOPO-modified supercritical carbon dioxide[J]. Sci China Chem, 2015, 58(3): 545-550.
- [23] Yuan L, Xu C, Peng J, et al. Identification of the radiolytic product of hydrophobic ionic liquid $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ during removal of Sr^{2+} from aqueous solution[J]. Dalton Trans, 2009(38): 7873-7875.
- [24] Yan Y, Yang Q, Xing H, et al. Surface/interfacial

- properties and structures of ionic liquids[J]. *Prog Chem*, 2012, 24(5): 659.
- [25] Cheng M, Zhu G, Li L, et al. Parallel and precise macroscopic supramolecular assembly through prolonged Marangoni motion[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 130(43): 14302-14306.
- [26] Xiao M, Cheng M, Zhang Y, et al. Combining the Marangoni effect and the pH-responsive superhydrophobicity-superhydrophilicity transition to biomimic the locomotion process of the beetles of genus *stenus*[J]. *Small*, 2013, 9(15): 2509-2514.
- [27] Feng S, Shen X. Supramolecular assembly of ionic liquid induced by UO_2^{2+} : a strategy for selective extraction-precipitation[J]. *Radiochim Acta*, 2020, 108(10): 757-767.
- [28] Chen B, Wu K, Yang Y, et al. A uranium capture strategy based on self-assembly in a hydroxyl-functionalized ionic liquid extraction system[J]. *Chem Commun*, 2019, 55(48): 6894-6897.
- [29] Wei Z, Gao Y, Zhou Y, et al. The extraction of Sr^{2+} with dicyclohexano-18-crown-6 in conventional organic solvent and ionic liquid diluents[J]. *J Serb Chem Soc*, 2020, 85(7): 909-922.
- [30] Nesterov S V, Zakurdaeva O A, Kochetkova M A, et al. Radical channels of radiation destruction of macrocyclic component of strontium-selective extractants based on ionic liquids[J]. *Russ Chem Bull*, 2020, 69(7): 1329-1335.
- [31] Hawkins C A, Rigney M L, Rud A, et al. Solvent water content as a factor in the design of metal ion extraction systems employing ionic liquids[J]. *Solvent Extr Ion Exch*, 2018, 36(2): 191-205.
- [32] Xu Y, Gao Y, Zhou Y, et al. Extraction behavior of strontium from nitric acid medium with *N,N'*-dimethyl-*N,N'*-dioctyldiglycolamide[J]. *Solvent Extr Ion Exch*, 2017, 35(7): 507-518.
- [33] Shimojo K, Nakashima K, Kamiya N, et al. Crown ether-mediated extraction and functional conversion of cytochrome *c* in ionic liquids[J]. *Biomacromolecules*, 2006, 7(1): 2-5.
- [34] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. *Gaussian 09 Rev. D. 01* [CP]. Wallingford, CT, 2016.
- [35] Beck A D. Density-functional thermochemistry III: the role of exact exchange[J]. *J Chem Phys*, 1993, 98(7): 5648-5652.
- [36] Lee C, Yang W, Parr R G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density[J]. *Phys Rev B*, 1988, 37(2): 785.
- [37] Schäfer A, Horn H, Ahlrichs R. Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr[J]. *J Chem Phys*, 1992, 97(4): 2571-2577.
- [38] Schäfer A, Huber C, Ahlrichs R. Fully optimized contracted Gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr[J]. *J Chem Phys*, 1994, 100(8): 5829-5835.
- [39] Moumene T, Belarbi E H, Haddad B, et al. Study of imidazolium dicationic ionic liquids by Raman and FTIR spectroscopies; the effect of the nature of the anion[J]. *J Mol Struct*, 2015, 1083: 179-186.