

镧钍分离用含氮软配体的辐射稳定性研究进展

胡云平^{1,2}, 王 健¹, 吕 灿^{1,2}, 刘坤琳^{1,2}, 农淑英^{1,2}

1. 中核四 0 四有限公司, 甘肃 嘉峪关 735100; 2. 甘肃省核燃料循环技术重点实验室, 甘肃 嘉峪关 735100

摘要: 含氮软配体对次锕系元素(MA)配位能力强、选择性高, 其在 MA 与镧系元素(Ln)分离中具有良好的应用前景。鉴于高放废液的强放射性和高硝酸浓度, 为实现工艺长期运行的安全性和稳定性, 体系中所有化学组分必须耐受强辐射环境。目前对于含氮软配体的辐射稳定性仍存在很大的争议。本文概述了近年来关于三嗪类单吡啶衍生物(BTP)、三嗪类双吡啶衍生物(R-BTBP)及三嗪类邻啡罗啉衍生物(R-BTPhen)等含氮软配体的 γ 辐射及 α 辐射稳定性相关研究, 介绍了分子结构、剂量率、两相接触、氧含量等因素对配体 γ 辐射稳定性的影响。不同的辐射实验条件及辐射体系组成都可能导致不同的降解路径和降解率, 且采用⁶⁰Co源模拟辐射工况, 可能会夸大或低估辐射效应的影响。总结了辐射稳定性研究中存在的问题, 并展望了该领域的重点研究方向。

关键词: 镧钍分离; 含氮软配体; BTP; γ 辐射; α 辐射; 稳定性

中图分类号: TL241 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2024)02-0149-09

doi: 10. 7538/hhx. 2024. YX. 2023009

Radiolytic Stability of N-Donor Soft Ligands for Actinide(Ⅲ)/Lanthanide(Ⅲ) Separation

HU Yun-ping^{1,2}, WANG Jian¹, LYU Can^{1,2}, LIU Kun-lin^{1,2}, NONG Shu-ying^{1,2}

1. The 404 Company Limited, China National Nuclear Corporation, Jiayuguan 735100, China;

2. Key Laboratory of Nuclear Fuel Cycle Technology, Jiayuguan 735100, China

Abstract: The waste from nuclear power plants worldwide has to be isolated from humans and his environment for about 100 000 years to equal the levels of natural uranium. If, however, the long-lived actinides could be separated from the spent fuel and transmuted, then the isolation time could be shortened to about 1 000 years. It is known that one class of N-containing soft ligands has excellent extraction ability and selectivity for minor actinides (MA), the separation of MA/lanthanides(Ln) from high level waste has been expected. One of the limiting points to ensure a safe and stable long-term operation is the resistance against radiation of all chemicals involved in the systems due to the highly radioactive field and high nitric acid concentration. Derivatives of 2,6-bis(1,2,4-triazine-3-yl)pyridine(BTP), 6,6'-bis(1,2,4-triazine-3-yl)-2,2'-bipyridine(R-BTBP) and 2,9-bis(1,2,4-triazine-3-yl)-1,10-phenanthroline(R-BTPhen) were widely employed for trivalent minor actinoid and lanthanoid separation in the promising innovative Selective Actinide Extraction(i-SANEX) and Grouped Actinide Extraction(EURO-GANEX) processes. However, researches towards radiolytic stability of these N-donor ligands presented controversial results. Herein, researches on

stability against γ -radiation or α -radiation of R-BTP, R-BTBP, R-BTPhen and 2,6-bis[1H-1,2,3-triazol-4-yl]-pyridine(PyTri) at different experimental conditions and solvent formulations are reviewed. In most cases, γ irradiations were performed using ^{60}Co sources and α irradiation were performed using ^{241}Am or ^{244}Cm solution. The effects of molecular structure, dose and dose rate, contact between phases, oxygen content, different phase composition, acidity, diluent and phase modifier on the γ -radiation stability of these ligands are introduced. The performance and changes in the composition have been analyzed during the irradiation experiment by different techniques, such as Raman spectroscopy, HPLC-MS and ICP-MS, to determine the degradation of the organic or aqueous solvents. These data were used to provide critical insight into the fundamental radiolysis mechanisms responsible for the radiolytic stability of ligands. In general, degradation was slower in the presence of both organic and aqueous phases during irradiation for both the hydrophobic and hydrophilic ligands. However, different experimental conditions and solvent formulations may lead to different degradation paths and degradation rates, and these experimental results are not comparable. Moreover, it is generally accepted that simulate radiation conditions, usually ^{60}Co , may exaggerate or underestimate the influence of radiation effects. The controversial results obtained demonstrate the importance of developing realistic irradiation experiments where different factors affecting the performance can be easily studied and isolated. The existing problems in the study of radiolytic stability are summarized, and the key research directions in this field are prospected.

Key words: MA/Ln separation; N-donor soft ligands; BTP; γ radiation; α radiation; stability

建立将三价锕系元素($\text{An}(\text{III})$)与三价镧系元素($\text{Ln}(\text{III})$)分离的溶剂萃取工艺方案是核燃料循环领域的更高目标和关键挑战。基于 f 轨道电子成键的细微差异,含氮软配体,如双三嗪基-(双)吡啶,有望实现镧锕分离。在 r-SANEX^[1] 和 GANEX^[2] 流程中,常用的镧锕分离含氮软配体为脂溶性双三嗪基-(双)吡啶(如 C5-BTBP、CyMe₄-BTBP,结构式见图 1)。在改进的 i-SANEX^[3-5] 和 EURO-GANEX^[6-8] 流程中,首先采用 N,N,N',N'-四辛基-3-氧戊二酰胺(TODGA)将 $\text{An}(\text{III})$ 和 $\text{Ln}(\text{III})$ 从硝酸水相中共萃到有机相,再采用水溶性含氮配体(结构式见图 2),如磺化双三嗪基-(双)吡啶($\text{SO}_3\text{-Ph-BTP}$ 、 $(\text{PhSO}_3\text{H})_2\text{-BTPhen}$)、2,6-双-三嗪基-吡啶等,将 $\text{An}(\text{III})$ 反萃到水相^[5,7,9]。

考虑到高放废液的强放射性和高硝酸浓度,为了验证一种分离工艺的可行性,不仅需要测试溶剂的萃取效率,还必须测试它们的抗辐射分解性能^[10-12]。受各组分水解和辐射降解的影响,萃取体系可能会出现第三相、萃取剂选择性降低、气体产生等不良现象,进而影响工艺的安全性和有效性,增加二次废物和工艺成本^[13-14]。必须深入研究整个体系的辐照降解行为,提供对工艺系统

性能的真实评估。

近年来,关于稀释剂^[15]、硝酸^[16]和萃取剂的辐射降解行为的报道越来越多,对常用有机相萃取剂 TODGA 的 γ 辐射稳定性研究已较为详尽^[17-20]。但目前对含氮软配体的辐射稳定性仍存在很大的争议。本文总结了近年来关于脂溶性以及水溶性含氮软配体的辐射稳定性相关研究。辐照的溶剂体系涵盖了纯有机相、纯水相及水相/有机相混合体系,涉及的实验因素包括萃取剂/反萃取剂结构、剂量/剂量率、辐照源、稀释剂、氧含量等。

1 辐射稳定性

1.1 脂溶性配体

本节主要介绍脂溶性 C2-BTP、C5-BTP、CyMe₄-BTBP、CyMe₄-BTPhen、iPr-BTP 的 γ 辐射稳定性,并涉及了 CyMe₄-BTBP 的 α 辐照性能。除特殊说明外, γ 辐照均采用 ^{60}Co 源, α 辐照采用 ^{241}Am 或 ^{244}Cm 溶液。

1.1.1 纯有机相

(1) 萃取剂分子结构的影响

在萃取过程中,萃取剂分子将受到电离辐射。有机相每年的吸收剂量为 100 kGy~1 MGy,剂

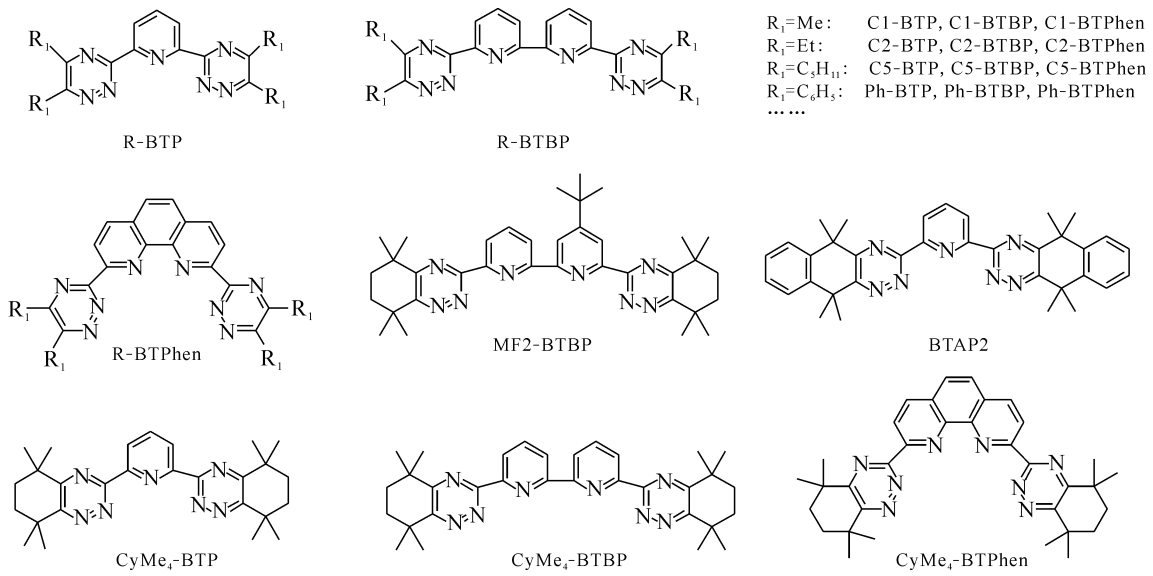
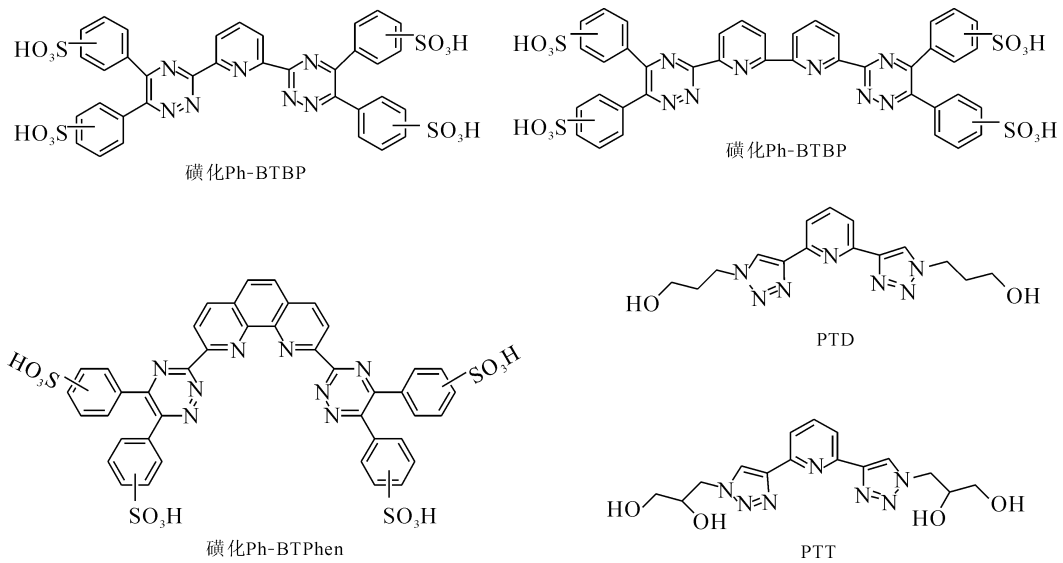


图1 主要脂溶性 BTP、BTBP、BTPhen 类萃取剂的结构式
Fig. 1 Structures of typical hydrophobic BTP, BTBP and BTPhen



2,6-二[1-(羟丙基)-1,2,3-三唑-4基]吡啶(PTD); 2,6-二[1-(1,2-丙二醇)-1,2,3-三唑-4基]吡啶(PTT)

图2 主要水溶性含氮软配体的结构式
Fig. 2 Structures of typical hydrophilic N-donor soft ligands

量率约为 $10 \sim 100 \text{ Gy/h}^{[21-23]}$ 。Schmidt 等^[24-25]发现,辐照后 CyMe₄-BTBP/正辛醇和 CyMe₄-BTPhen/正辛醇有机相对 Am³⁺、Cm³⁺、Eu³⁺ 的分配比均下降,吸收剂量达到 $200 \sim 300 \text{ kGy}$ ($9.8 \sim 8.7 \text{ kGy/h}$) 时, CyMe₄-BTBP 和 CyMe₄-BTPhen 的浓度低于检测限,有机相完全失去萃取性能。经 γ 辐照的 C5-BTBP 和 CyMe₄-BTBP 溶液(己醇稀释剂),在 $12 \sim 14 \text{ kGy}$ ($\approx 20 \text{ Gy/h}$) 的吸收剂量下显示出良好的稳定性,其对 Am 和 Eu 的分配比与未辐照样品相当^[26]。而 C5-BTBP 更易受

辐射降解的影响,在 17 kGy (20 Gy/h) 的吸收剂量下,分配比 D_{Am} 下降 80% ^[27]。Hill 等^[28] 采用 DIAMEX 流程处理真实废液,验证了 iPr-BTP 的性能。iPr-BTP 的萃取性能在两次循环后下降了 40% 。这可能是由 α 辐射引起的 iPr-BTP 部分降解造成的。因 iPr-BTP 易发生 α 辐射降解,在多循环热试验中无法使用。Hudson 等^[29] 设计了更耐辐射分解的具有环状取代基的 BTP 型分子,命名为 BATPs(A 代表环状),它保留了 BTP 的许多特征,此外,环状取代基使得 BATP 2/正辛醇

体系在 100 kGy 的吸收剂量下基本保持稳定,分离因子($SF_{Am/Eu}$)仍可达到 560。

(2) 剂量率的影响

Fermvik 等^[22]研究了剂量率对 MF2-BTBP 辐射稳定性的影响。在 15 Gy/h 的低剂量率和 100 kGy 的吸收剂量下, MF2-BTBP/环己酮溶液对 Am 和 Eu 的分配比基本保持不变,而在 1.2 kGy/h 的高剂量率下辐照后,随着吸收剂量的增加,Am 和 Eu 的分配比显著下降,100 kGy 时 D_{Am} 和 D_{Eu} 分别下降 50% 和 45%。低剂量率下的现象并不一定是剂量率效应造成的。在低剂量率下重复采样可能会导致氧浓度更高,氧的存在可以通过氧化由 HNO_3 形成的 HNO_2 来降低在 HNO_3 水溶液中含氮化合物的辐射效应,需要进一步研究以确定不同的剂量率下是否会产生不同的降解产物。Fermvik 等^[30-31]采用高效液相色谱(HPLC)和液相色谱-质谱联用(LC-MS)对 C5-BTBP 的降解进行了半定量和定量研究,提出了 C5-BTBP 溶剂辐照的几种降解产物的结构和降解路径,再次证实了剂量率直接影响降解产物和降解速率。由于在低剂量率下辐照 1 600 h,水解、老化降解和辐照降解同时存在,老化降解起主要作用,因此 C5-BTBP 在低剂量率(12 Gy/h)下的降解速率反而高于高剂量率(1 650 Gy/h)下的降解速率,这与文献^[22]的结论相反。

(3) 稀释剂或其他组分的影响

稀释剂的辐解产物可能会影响萃取剂的降解路径和降解率。Nilsson 等^[21]研究了密闭容器中 C2-BTP 分子的辐解现象,及有机稀释剂对其辐解的影响。C2-BTP/己醇萃取体系的 D_{Am} 随吸收剂量的增加快速下降,在 20 kGy(40 Gy/h)剂量下, D_{Am} 下降了 3 个数量级。C2-BTP/己醇/10% (体积分数)硝基苯体系,在吸收剂量为 20 kGy(40 Gy/h)时, D_{Am} 仅下降 1 个数量级。Hudson 等^[29]也报道了辐照环境下硝基苯对 BTP 分子的保护作用,在正辛醇溶剂中加入硝基苯,可使 BTP 分子在 100 kGy 下的降解率由 80% 下降至 15%。这是由于硝基苯具有俘获溶剂化电子和自由基的能力,可以提高 BTP 分子的辐射稳定性^[32-33]。Kondé 等^[34]以 UO_2 乏燃料棒为放射源探究了有机相稀释剂对萃取剂的辐射稳定性的影响。三氟甲基苯砷($CyMe_4$ -BTBP/FS-13)体系中萃取剂的浓度随剂量的增加而降低。当剂量大于 48 kGy 时,萃取剂的降解率约为 18%。与之前研究的环己酮类溶剂相比, $CyMe_4$ -BTBP、 $CyMe_4$ -

BTPhen 在 FS-13 溶剂中更稳定。令人惊讶的是,对于 $CyMe_4$ -BTPhen/FS-13 体系,Am 和 Eu 的分配比以及 Am/Eu 分离因子均随着吸收剂量的增加而增加。显然,这种配体的降解产物也是高效的萃取剂。Distler 等^[1]也研究了不同稀释剂下 $CyMe_4$ -BTBP 和 $CyMe_4$ -BTPhen 的 γ 辐射稳定性。与正辛醇体系相比,氟化稀释剂 BK-1 体系具有更好的萃取特性,但其辐射稳定性较低。纯有机相的吸收剂量达到 50 kGy 后, $CyMe_4$ -BTBP 已完全降解。Fermvik 等^[30]发现在相同的辐照条件(1.2 kGy/h, 20 kGy)下, C5-BTBP 在己醇和环己酮中的降解率分别为 26% 和 52%。

1.1.2 水相/有机相混合体系

(1) 水相的影响

$CyMe_4$ -BTBP 有机相与 1 mol/L HNO_3 共同辐照时,当吸收剂量达到 200 kGy(降解率 100%)后,有机相失去萃取性能,而纯 $CyMe_4$ -BTBP 有机相在 50 kGy 的剂量下,已完全降解^[1]。Kondé 等^[34]发现 $CyMe_4$ -BTBP/FS-13 与 2 mol/L HNO_3 共同辐照似乎可以降低高剂量(200 kGy)下 $CyMe_4$ -BTBP 的降解率。这与 Schmidt 等^[24-25]的结论一致。Schmidt 等^[24-25]将 $CyMe_4$ -BTBP 有机相与 1 mol/L HNO_3 共同辐照,与纯有机相的辐照结果相比, $CyMe_4$ -BTBP 的抗辐射稳定性增加,对金属离子的分配比也有所增加。但有机相与 0.1 mol/L HNO_3 共同辐照未表现出明显的稳定性提升。两相接触(有机相与 HNO_3 水相)体系的降解行为和降解产物不同于纯有机相辐照的降解结果,辐照时 HNO_3 水相的存在通常会增加体系的辐射稳定性。

(2) 萃取剂分子结构的影响

Schmidt 等^[24-25]发现 $CyMe_4$ -BTBP 的辐射稳定性优于 $CyMe_4$ -BTPhen,在吸收剂量为 413 kGy 时, $CyMe_4$ -BTBP 浓度下降 55%, $CyMe_4$ -BTPhen 浓度约下降 90%。质谱分析表明,这两种配体遵循间接辐解机制,其辐解产物主要是与稀释剂自由基结合的产物。Aneheim 等^[2]发现, C5-BTBP 或 $CyMe_4$ -BTBP 有机相与 4 mol/L HNO_3 共同辐照的总剂量达到 200 kGy 时,无论在低剂量率(11.5 Gy/h)下还是在高剂量率(0.939 kGy/h)下,萃取剂均表现出较好的抗辐射稳定性。与 C5-BTBP 相比,不含苄基氢的 $CyMe_4$ -BTBP 辐射稳定性更佳。

(3) 辐射源和剂量率的影响

萃取剂的辐射稳定性还取决于辐射源类型和

剂量率。采用 1 mol/L HNO_3 预平衡的 $\text{CyMe}_4\text{-BTBP}$ /丙二酰胺(DMDOHEMA)/正辛醇溶液的辐照降解实验表明, γ 辐射(0.22 kGy/h, $\approx 1\ 200$ kGy)比 α 辐射(1 kGy/h, 大于 300 kGy)的辐射降解率高 40%。在 1 200 kGy 的 γ 吸收剂量下, $\text{CyMe}_4\text{-BTBP}$ 的降解率为 70%。在 1.0 kGy/h 以下的 α 剂量率下, $\text{CyMe}_4\text{-BTBP}$ 配体具有良好的抗辐射稳定性。比较 0.2 kGy/h 和 1.0 kGy/h 的 α 辐射结果,在吸收剂量 ≈ 120 kGy 时,不同剂量率下的 α 辐射降解结果无明显差异^[23]。随着吸收剂量的变化,分配比和分离因子的变化与萃取剂浓度的变化规律不尽相同,这是稀释剂降解产物、萃取剂降解产物及金属离子三者之间相互作用或沉淀物产生的结果。

2.2 水溶性配体

水相的降解产物可能会积累到回收的有机相中,影响运行的连续稳定性。本节概述反萃剂 $\text{SO}_3\text{-Ph-BTP}$ 、 $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ 、 $(\text{PhSO}_3\text{H})_2\text{-BTPPhen}$ 、PTD、PTT 等的 γ 辐射稳定性。

2.2.1 纯水相

(1) 反萃剂分子结构的影响

据文献[35]报道,在静态 γ 辐照下, $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ 的辐射降解比 $\text{SO}_3\text{-Ph-BTP}$ 更明显,但当吸收剂量为 100 kGy(2.1 kGy/h)时,两种体系的 Am(III)/Eu(III)分离效率均基本不变,在 200 kGy 和 500 kGy 时分离效率逐渐下降。ATR-FTIR 光谱证实分子中的磺酸基发生降解,这与 Peterman 等^[36]的报道一致。Horne 等^[37]报道了磺化 2,6-双(1,2,4-三嗪-3-基)吡啶(BTP(S))和 6,6-双(1,2,4-三嗪-3-基)-2,2-联吡啶(BTBP(S))在非密闭水溶液中的辐射降解,并确定了它们与水溶液辐解产物(e_{aq}^- 、 $\text{H}^\cdot$ 、 $\text{OH}^\cdot$ 和 $\text{NO}_3^\cdot$)的反应动力学。BTP(S)的降解产物 $m/z = 438$,BTBP(S)的降解产物 $m/z = 515$ 、543 和 572。BTP(S)和 BTBP(S)均表现出一级衰减动力学。总的来说,BTP(S)比 BTBP(S)的抗辐射稳定性高 20%。但在 1 kGy 内,超过 90% 的 BTP(S)和 BTBP(S)发生降解(配体浓度 ≈ 0.145 mol/L)。而 Galán 等^[38]在 i-SANEX 工艺条件下测试了 BTP(S)的辐照性能,预计其在 250 kGy 的剂量下发生 90% 的降解。这可能是由于在稀 HNO_3 溶液中, $\text{NO}_3^\cdot$ 与 BTP(S)的反应速率比 $\text{OH}^\cdot$ 的约慢两个数量级。

与上述配体相比,水溶性铜系元素反萃剂 PTD 和 PTT 具有优异的 γ 辐射稳定性。Mossini^[39-40]和

Macerata 等^[41]测试了 PTD 和 PTT 的 γ 辐射稳定性,并提出降解发生在侧链上,而不是在螯合单元上,主要的降解路径是配体脱除侧链或配体与稀释剂辐射降解自由基加合。对于 PTD 水溶液,在吸收剂量小于 200 kGy(2.5 kGy/h)时萃取体系的 D_{Am} 和 D_{Eu} 基本保持不变,在吸收剂量为 500 kGy 时, D_{Am} 和 D_{Eu} 大幅下降,但铜分离因子仍高于 65,可满足工艺使用要求^[39-41]。PTT 体系的分配比呈现出与 PTD 类似的下降趋势。

(2) 剂量和剂量率的影响

Galán 等^[38]的研究指出 $\text{SO}_3\text{-Ph-BTP}/\text{HNO}_3$ 水相在 50 kGy 剂量下明显辐解,预计在 250 kGy 时 90% 的 $\text{SO}_3\text{-Ph-BTP}$ 分解。在 50 kGy 剂量范围内, D_{Am} 随吸收剂量的增加迅速上升,而 D_{Eu} 则保持不变,这导致铜分离因子下降。Horne 等^[37]在空气气氛下测试了 $\text{SO}_3\text{-Ph-BTP}$ 水溶液的辐照性能,在 1 kGy 剂量内 90% 的配体发生分解。Sánchez-García 等^[42]发现, $\text{SO}_3\text{-Ph-BTP}/\text{HNO}_3$ 绿色水溶液在辐照时颜色明显变暗(200 kGy 时为橙色,500 kGy 时棕色)。200 kGy 时 $\text{SO}_3\text{-Ph-BTP}$ 浓度下降 94.4%, D_{Am} 远大于 1, $\text{SO}_3\text{-Ph-BTP}$ 失去铜分离性能。

Sánchez-García 等^[43]研究了在 EURO-GANEX 工艺条件下, $\text{SO}_3\text{-Ph-BTP}$ 的辐射降解现象。当剂量率为 40.4 kGy/h、剂量 0~50 kGy, $\text{SO}_3\text{-Ph-BTP}/\text{HNO}_3$ 溶液辐照后溶液颜色明显加深,但拉曼谱图中未检测到可能的降解化合物。Sánchez-García 等^[43]根据 D_{Am} 对 $\text{SO}_3\text{-Ph-BTP}$ 浓度的依赖性,间接估算了辐照后 $\text{SO}_3\text{-Ph-BTP}$ 的浓度。 $\text{SO}_3\text{-Ph-BTP}$ 的浓度随吸收剂量的增加而降低,剂量为 50 kGy 时,其浓度下降 50%,但 $\text{SO}_3\text{-Ph-BTP}$ 辐解对体系酸度的影响不大。 $\text{SO}_3\text{-Ph-BTP}$ 浓度降低表明了该化合物在所研究的辐射条件下非常容易降解,这与前期 $\text{SO}_3\text{-Ph-BTP}$ 的稳定性研究结果一致^[38]。前期研究中采用的吸收剂量率为 40 kGy/h 和 4 kGy/h,预估在 60 kGy 时辐解 50%^[38]。

Macerata 等^[41]在不同的剂量率下对密闭玻璃瓶中的 PTD 和 PTT 进行辐照,并分析了其降解路径。在 100 kGy(2.5 kGy/h 和 0.14 kGy/h)和 200 kGy(2.5 kGy/h)的吸收剂量下,PTD 的降解率分别为 4% 和 9%。在 200 kGy 的吸收剂量范围内,PTD 的 D_{Am} 和 D_{Eu} 几乎保持不变,PTT 的 D_{Am} 和 D_{Eu} 也仅在吸收剂量大于 100 kGy 时略

有下降。增大剂量和剂量率通常会增加降解率和降解速率。

(3) 酸度或其他组分的影响

Jose 等^[35]发现在静态 γ 辐照下,与 0.1 mol/L HNO_3 的溶液相比,在较高的酸度(1 mol/L HNO_3)下, $\text{SO}_3\text{-Ph-BTP}$ 和 $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ 的降解速率更高。在 EURO-GANEX 流程中,当 AHA 和 $\text{SO}_3\text{-Ph-BTP}$ 共同辐照时,随着吸收剂量的增加,AHA 和 $\text{SO}_3\text{-Ph-BTP}$ 的浓度几乎不变,水相无明显的颜色变化,抗辐射性高于单独辐照实验的预期^[43]。这些结果可以用水相中额外溶质的存在来解释,额外溶质可能会增强萃取剂的辐射稳定性。

2.2.2 水相/有机相混合体系 在上述报道中,只对水相进行了辐照研究。显然,单一组分辐照、静态辐照等基础辐照实验与实际辐照状况之间存在显著差异,越来越多的研究开始关注多组分及动态辐照实验。

(1) 有机相组分的影响

2016 年 Peterman 等^[36]在 i-SANEX 流程真实工艺条件下的动态辐照实验中观察到,有机相(TODGA/5%正辛醇/正十二烷)与水相($\text{SO}_3\text{-Ph-BTP/HNO}_3$)1:1 混合后辐照,剂量达到 175 kGy (3.3 kGy/h)时 $\text{SO}_3\text{-Ph-BTP}$ 没有显著降解。在 175 kGy 的吸收剂量范围内,随着吸收剂量的增加,水溶液中 SO_4^{2-} 浓度由 0.004 mol/L 增加到 0.007 mol/L。但随吸收剂量的增加, D_{Am} 、 D_{Eu} 、 D_{Ce} 基本保持不变。在 175 kGy 的剂量范围内 $\text{SO}_3\text{-Ph-BTP}$ 的降解不会对镅系分离产生显著的不利影响。

2020 年 Sánchez-García 等^[42]指出, $\text{SO}_3\text{-Ph-BTP/HNO}_3$ 与煤油(OK)充分接触共同辐照时,在 200 kGy(3.95 kGy/h)剂量下 $\text{SO}_3\text{-Ph-BTP}$ 浓度约下降 50%, D_{Am} 随吸收剂量的增大而增大,但其值远小于 $\text{SO}_3\text{-Ph-BTP/HNO}_3$ 水相单独辐照时的 D_{Am} 值,这表明煤油等有机相可在一定程度上减少辐照对 $\text{SO}_3\text{-Ph-BTP}$ 的破坏。当 $\text{SO}_3\text{-Ph-BTP/HNO}_3$ 与 TODGA/煤油共同辐照至 200 kGy 和 500 kGy 时, $\text{SO}_3\text{-Ph-BTP}$ 浓度下降分别为 8.3% 和 62%。 $\text{SO}_3\text{-Ph-BTP}$ 的降解产物质谱图呈现出 $m/z=214.3$ 、286.3 和 429.9 三个主要信号。显然,水相与有机相接触时,配体的辐射稳定性远优于水相单独辐照实验的预期结果^[36,42],这可能是有机相物种清除 OH 和 NO_3 从而抑制了降解^[37]。

在 Sánchez-García 等^[13]的 TODGA/ $\text{SO}_3\text{-Ph}$

BTP 循环辐照实验中,40 kGy 时 $\text{SO}_3\text{-Ph-BTP}$ 的浓度下降 65%。 $\text{SO}_3\text{-Ph-BTP}$ 的降解随吡啶浓度的变化服从一阶动力学规律,这与 Horne 等^[37]的研究结果相符。此外不锈钢腐蚀产物的存在、反萃后水相 pH 值的变化及配体的降解都会影响 $\text{SO}_3\text{-Ph-BTP}$ 对 Am(III) 的萃取,任何一个参数调整不当都可能会导致 An 和 Ln 无法有效分离。

(2) 酸度或其他组分的影响

Distler 等^[1]将 $(\text{PhSO}_3\text{H})_2\text{-BTPhen/HNO}_3$ 与有机相(TODGA/5%正辛醇/煤油)共同辐照时,在 0.25 mol/L HNO_3 条件下的辐射降解率与 0.5 mol/L HNO_3 时相比增加了 3 倍。但总体上,在辐照过程中两相接触都会降低配体的降解速率,从而减小 D_{Am} 值下降速率。有机相在一定程度上起到辐射防护作用,这与前期报道^[24-25]中的研究结果一致。

(3) 氧含量的影响

Sánchez-García 等^[42]报道了空气、氩气及曝气等不同气氛对 BTP 降解率的影响。在 $\text{SO}_3\text{-Ph-BTP/HNO}_3$ 与煤油共同辐照时,曝气条件下两相充分接触,体系中氧含量增大,BTP 的降解率大于其在空气和氩气气氛下的降解率。

上述报道中出现的争议性结果(表 1)与研究中所采用的辐照方法和测量方法密切相关^[13,36,38,42-43]。基于目前的研究,磺化双三嗪基-(双)吡啶在实际应用过程中的辐射稳定性水平仍是未知的。但上述报道强调了两个问题,一是辐照方式对模拟和检验辐射稳定性的重要性;二是配体含量定量方式的重要性,不仅要表征辐照对萃取性能的影响,还要分析辐照后剩余的浓度。

为评估辐照对溶剂萃取体系的影响,应在尽可能真实的情况下进行验证。只有同时对所有组分进行研究,并对辐解产物进行分析才有助于阐明多组分体系的辐解机理,进而提供对工艺系统性能的真实评估。不同的酸度、相改进剂、氧含量都可能导致不同的降解结果,因为它们可以消除辐射产生的自由基或改变物质的降解途径^[44-46]。此外,自辐照结束至萃取之间的时间间隔直接影响萃取效果,应尽可能缩短辐照和萃取实验之间的时间间隔,充分评估溶剂的真实萃取性能。研究中通常采用 γ 辐照源开展辐照实验,且剂量和剂量率大多高于典型萃取过程的实际剂量和剂量率^[21,46],实验结果可能会夸大或低估辐照效应的影响。

表 1 典型的含氮软配体的抗 γ 辐照性能
Table 1 γ -radiation resistance of typical N-donor soft ligands

含氮配体	辐照体系	吸收剂量/ kGy	剂量率/ (kGy $\cdot$ h ⁻¹)	配体 降解率	文献
C5-BTBP	C5-BTBP/己醇	20	1.65	26%	[30]
	C5-BTBP/环己酮	20	1.65	52%	[30]
CyMe ₄ -BTP	CyMe ₄ -BTP/正辛醇	100		80%	[25]
	CyMe ₄ -BTP/正辛醇+HNO ₃	100		35%	[25]
	CyMe ₄ -BTP/正辛醇	100		80%	[29]
	CyMe ₄ -BTP/正辛醇+硝基苯	100		15%	[29]
CyMe ₄ -BTBP	CyMe ₄ -BTBP/BK-1	50	0.1~0.3	100%	[1]
	CyMe ₄ -BTBP/BK-1+HNO ₃	150	0.1~0.3	94%	[1]
	CyMe ₄ -BTBP/BK-1+HNO ₃	200	0.1~0.3	100%	[1]
	CyMe ₄ -BTBP/DMDOHEMA/正辛醇,HNO ₃ 预平衡	1 200	0.22	70%	[23]
	CyMe ₄ -BTBP/正辛醇	100		96%	[25]
	CyMe ₄ -BTBP/正辛醇+HNO ₃	100		87%	[25]
PTD	CyMe ₄ -BTBP/FS-13,脉冲电子加速器	48		18%	[34]
	PTD/HNO ₃	100	2.5 和 0.14	4%	[41]
	PTD/HNO ₃	200	2.5	9%	[41]
SO ₃ -Ph-BTP	SO ₃ -Ph-BTP/HNO ₃ +TODGA/DMDOHEMA/OK,循环	40	2.89	65%	[13]
	SO ₃ -Ph-BTP/HNO ₃	200	4.02±0.2	94.4%	[42]
	SO ₃ -Ph-BTP/HNO ₃ +TODGA/OK,空气	200	4.02±0.2	15.6%	[42]
	SO ₃ -Ph-BTP/HNO ₃ +TODGA/OK,曝气	200	4.02±0.2	33.3%	[42]

注:DMDOHEMA 是 N,N'-二甲基-N,N'-二辛基己基氧乙基丙二酰胺的简称

3 结 论

概述了含氮软配体的辐射稳定性相关研究。研究结果取决于辐照实验条件(辐照源、剂量和剂量率)和辐照体系的组成(相接触、相组成、酸度、相改进剂、氧含量等)。改变任何一个条件都可能导致不同的降解路径和降解率,不同实验条件下的实验结果没有可比性。就目前的报道而言,双三嗪基-(双)吡啶萃取剂/反萃剂的辐射稳定性仍存在争议,相比之下 PTD 和 PTT 具有较好的抗辐射稳定性,更适用于真实废液的工程化处理。

目前,多数报道仅对含氮软配体的降解率或降解后的直观萃取性能进行了表征,后续应加强以下几方面研究:

- (1) 建立分析方法,对降解产物进行定性和定量分析,明确降解机理,深入了解体系中各组分之间的相互影响;
- (2) 合成或分离降解产物,进一步分析降解产物对萃取工艺和废液处理的影响,指导全流程

- 萃取工艺的改进;
- (3) 根据降解机理,对现有配体的结构进行改性或研发新型高性能萃取剂/反萃剂;
- (4) 在真实料液和工况下验证配体的抗辐射稳定性。

参考文献:

[1] Distler P, Mindova M, Sebesta J, et al. Stability of different BTBP and BTPhen extracting or masking compounds against gamma radiation[J]. ACS Omega, 2021, 6(40): 26416-26427.

[2] Aneheim E, Ekberg C, Fermvik A, et al. A TBP/BTBP-based GANEX separation process: part 2: ageing, hydrolytic, and radiolytic stability[J]. Solvent Extr Ion Exc, 2011, 29(2): 157-175.

[3] Wilden A, Modolo G, Kaufholz P, et al. Laboratory-scale counter-current centrifugal contactor demonstration of an innovative, SANEX process using a water soluble BTP[J]. Solvent Extr Ion Exc, 2014, 33(2): 91-108.

- [4] Wilden A, Modolo G, Sypula M, et al. The recovery of An(III) in an innovative: SANEX process using a todga-based solvent and selective stripping with a hydrophilic BTP[J]. *Procedia Chemistry*, 2012, 7: 418-424.
- [5] Geist A, Müllich U, Magnusson D, et al. Actinide(III)/lanthanide(III) separation via selective aqueous complexation of actinides(III) using a hydrophilic 2,6-bis(1,2,4-triazin-3-yl)-pyridine in nitric acid[J]. *Solvent Extr Ion Exc*, 2012, 30(5): 433-444.
- [6] Carrott M, Bell K, Brown J, et al. Development of a new flowsheet for co-separating the transuranic actinides: the "EURO-GANEX" process[J]. *Solvent Extr Ion Exc*, 2014, 32(5): 447-467.
- [7] Lewis F W, Harwood L M, Hudson M J, et al. Hydrophilic sulfonated bis-1,2,4-triazine ligands are highly effective reagents for separating actinides(III) from lanthanides(III) via selective formation of aqueous actinide complexes[J]. *Chem Sci*, 2015, 6(8): 4812-4821.
- [8] Malmbeck R, Magnusson D, Bourg S, et al. Homogenous recycling of transuranium elements from irradiated fast reactor fuel by the EURO-GANEX solvent extraction process[J]. *Radiochim Acta*, 2019, 107(9-11): 917-929.
- [9] Panak P J, Geist A. Complexation and extraction of trivalent actinides and lanthanides by triazinylpyridine *N*-donor ligands[J]. *Chem Rev*, 2013, 113(2): 1199-1236.
- [10] Bourg S, Hill C, Caravaca C, et al. ACSEPT: partitioning technologies and actinide science: towards pilot facilities in Europe[J]. *Nucl Eng Des*, 2011, 241(9): 3427-3435.
- [11] Mincher B J, Elias G, Martin L R, et al. Radiation chemistry and the nuclear fuel cycle[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2009, 282(2): 645-649.
- [12] Mincher B J, Mezyk S P. Radiation chemical effects on radiochemistry: a review of examples important to nuclear power[J]. *Radiochim Acta*, 2009, 97(9): 519-534.
- [13] Sánchez-García I, Galán H, Núñez A, et al. Development of a gamma irradiation loop to evaluate the performance of a EURO-GANEX process[J]. *Nucl Eng Technol*, 2022, 54(5): 1623-1634.
- [14] 汤嘉, 翁汉钦, 何辉, 等. 乏燃料后处理中的辐射化学问题 I: 萃取剂的辐射稳定性[J]. *核化学与放射化学*, 2019, 41(1): 115-132.
- [15] Mossini E, Macerata E, Giola M, et al. Physico chemical properties of irradiated i-SANEX diluents[J]. *Nukleonika*, 2015, 60(4): 893-898.
- [16] Mossini E, Macerata E, Giola M, et al. Radiation-induced modifications on physico chemical properties of diluted nitric acid solutions within advanced spent nuclear fuel reprocessing[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2014, 304(1): 395-400.
- [17] Garbil R, Sánchez-García I, Galán H, et al. Stability studies of GANEX system under different irradiation conditions[J]. *EPJ Nuclear Sci Technol*, 2019, 5: 1-7.
- [18] Horne G P, Zarzana C A, Rae C, et al. Does addition of 1-octanol as a phase modifier provide radical scavenging radioprotection for *N,N,N',N'*-tetraoctyldiglycolamide (TODGA)? [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2020, 22(43): 24978-24985.
- [19] Mincher B J. The effects of radiation chemistry on radiochemistry: when unpaired electrons defy great expectations[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2018, 316(2): 799-804.
- [20] Zsabka P, Van Hecke K, Wilden A, et al. Gamma radiolysis of TODGA and CyMe₄BTPhen in the ionic liquid tri-*n*-octylmethylammonium nitrate[J]. *Solvent Extr Ion Exc*, 2020, 38(2): 212-235.
- [21] Nilsson M, Andersson S, Ekberg C, et al. Inhibiting radiolysis of BTP molecules by addition of nitrobenzene[J]. *Radiochim Acta*, 2006, 94(2): 103-106.
- [22] Fermvik A, Ekberg C, Englund S, et al. Influence of dose rate on the radiolytic stability of a BTBP solvent for actinide(III)/lanthanide(III) separation[J]. *Radiochim Acta*, 2009, 97(6): 319-324.
- [23] Magnusson D, Christiansen B, Malmbeck R, et al. Investigation of the radiolytic stability of a CyMe₄-BTBP based SANEX solvent[J]. *Radiochim Acta*, 2009, 97(9): 497-502.
- [24] Schmidt H, Wilden A, Modolo G, et al. Gamma and pulsed electron radiolysis studies of CyMe₄BTBP and CyMe₄BTPhen: identification of radiolysis products and effects on the hydrometallurgical separation of trivalent actinides and lanthanides[J]. *Radiat Phys Chem*, 2021, 189: 109696.
- [25] Schmidt H, Wilden A, Modolo G, et al. Gamma radiolysis of the highly selective ligands CyMe₄BTBP and CyMe₄BTPhen: qualitative and quantitative investigation of radiolysis products[J]. *Procedia Chemistry*, 2016, 21: 32-37.
- [26] Retegan T, Ekberg C, Englund S, et al. The

- behaviour of organic solvents containing C5-BTBP and CyMe₄-BTBP at low irradiation doses[J]. *Radiochimica Acta*, 2007, 95(11): 637-642.
- [27] Nilsson M, Andersson S, Drouet F, et al. Extraction properties of 6,6'-bis-(5,6-dipentyl)-[1,2,4]triazin-3-yl)-[2,2']bipyridinyl (C5-BTBP)[J]. *Solvent Extr Ion Exc*, 2006, 24(3): 299-318.
- [28] Hill C, Guillaneux D, Berthon L, et al. SANEX-BTP process development studies[J]. *J Nucl Sci Technol*, 2014, 39(sup3): 309-312.
- [29] Hudson M J, Boucher C E, Braekers D, et al. New bis(triazinyl) pyridines for selective extraction of americium(III)[J]. *New J Chem*, 2006, 30(8): 1171-1183.
- [30] Fermvik A, Grüner B, Kvíčalová M, et al. Semi-quantitative and quantitative studies on the gamma radiolysis of C5-BTBP[J]. *Radiochim Acta*, 2011, 99(2): 113-119.
- [31] Fermvik A, Berthon L, Ekberg C, et al. Radiolysis of solvents containing C5-BTBP: identification of degradation products and their dependence on absorbed dose and dose rate[J]. *Dalton T*, 2009, 32: 6421-6430.
- [32] Peiris S A, Freeman G R. Solvent structure effects on solvated electron reactions with ions in 2-butanol/water mixed solvents[J]. *Can J Chem*, 1991, 69(5): 884-892.
- [33] Greenstock C L, Dunlop I. Kinetics of competing free radical reactions with nitroaromatic compounds[J]. *JACS*, 1973, 95(21): 6917-6919.
- [34] Kondé J, Distler P, John J, et al. Radiation influencing of the extraction properties of the CyMe₄-BTBP and CyMe₄-BTPPhen solvents with FS-13[J]. *Procedia Chemistry*, 2016, 21: 174-181.
- [35] Jose J, Prathibha T, Karthikeyan N S, et al. Comparative evaluation of radiolytic stability of aqueous soluble BTP and BTBP derivatives under static gamma irradiation[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2021, 328(3): 1127-1136.
- [36] Peterman D, Geist A, Mincher B, et al. Performance of an i-SANEX system based on a water-soluble BTP under continuous irradiation in a γ -radiolysis test loop[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2016, 55(39): 10427-10435.
- [37] Horne G P, Mezyk S P, Moulton N, et al. Time-resolved and steady-state irradiation of hydrophilic sulfonated bis-triazinyl-(bi)pyridines-modelling radiolytic degradation[J]. *Dalton T*, 2019, 48(14): 4547-4554.
- [38] Galán H, Munzel D, Núñez A, et al. In stability and recyclability of SO₃-Ph-BTP for i-SANEX process development[C]. ISEC2014 International Solvent Extraction Conference, September 7-11, 2014, Würzburg, Germany, 2014.
- [39] Mossini E, Macerata E, Boubals N, et al. Effects of gamma irradiation on the extraction properties of innovative stripping solvents for i-SANEX/GANEX processes[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2021, 60(31): 11768-11777.
- [40] Mossini E, Macerata E, Brambilla L, et al. Radiolytic degradation of hydrophilic PyTri ligands for minor actinide recycling[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2019, 322(3): 1663-1673.
- [41] Macerata E, Mossini E, Scaravaggi S, et al. Hydrophilic clicked 2,6-bis-triazolyl-pyridines endowed with high actinide selectivity and radiochemical stability: toward a closed nuclear fuel cycle[J]. *JACS*, 2016, 138(23): 7232-7235.
- [42] Sánchez-García I, Galán H, Perlado J M, et al. Development of experimental irradiation strategies to evaluate the robustness of TODGA and water-soluble BTP extraction systems for advanced nuclear fuel recycling[J]. *Radiat Phys Chem*, 2020, 177: 109094.
- [43] Sánchez-García I, Bonales L J, Galán H, et al. Radiolytic degradation of sulphonated BTP and aceto-hydroxamic acid under EURO-GANEX process conditions[J]. *Radiat Phys Chem*, 2021, 183: 109402.
- [44] Mincher B J, Modolo G, Mezyk S P. Review article: the effects of radiation chemistry on solvent extraction 1: conditions in acidic solution and a review of TBP radiolysis[J]. *Solvent Extr Ion Exc*, 2009, 27(1): 1-25.
- [45] Mincher B J, Modolo G, Mezyk S P, et al. Review article: the effects of radiation chemistry on solvent extraction 3: a review of actinide and lanthanide extraction[J]. *Solvent Extr Ion Exc*, 2009, 27(5-6): 579-606.
- [46] Mincher B J, Modolo G, Mezyk S P. Review: the effects of radiation chemistry on solvent extraction 4: separation of the trivalent actinides and considerations for radiation-resistant solvent systems[J]. *Solvent Extr Ion Exc*, 2010, 28(4): 415-436.