

## 镅锔分离研究进展

朱礼洋<sup>1</sup>, 李晓敏<sup>1,2</sup>, 杨素亮<sup>1</sup>, 张生栋<sup>1,\*</sup>

1. 中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413; 2. 兰州大学 核科学与技术学院, 甘肃 兰州 730000

**摘要:**乏燃料后处理产生的高放废液中 Am 和 Cm 是长期释热的主要来源, 将它们分离出来并进一步进行分离和处置, 对高放废物的长期安全处理处置具有重要意义。另外, 超铀元素生产涉及 Am 和 Cm 材料的获取以及辐照后靶件中 Am 和 Cm 的化学分离。因此 Am、Cm 的分离一直是锕系元素化学与材料研究的重要领域之一。但是 Am、Cm 之间的分离相当困难, 水溶液中 Am、Cm 基本均以正三价离子形式存在, 化学性质非常相似。早期的离子交换法分离因子低, 近年来主要研究将 Am(III) 氧化到高价态实现分离, 或通过 Am、Cm 与配体的亲和力差异、不同配体组合产生“推拉效应”以提高分离因子。本文综述了相关研究现状, 概述了主要流程研发情况, 并展望了该领域的研究趋势。

**关键词:** Am(III); Cm(III); 氧化; 络合; 分离因子

**中图分类号:** O615.11 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2020)06-0465-13

**doi:** 10.7538/hhx.2020.YX.2020103

## Research Progress on Separation of Americium and Curium

ZHU Li-yang<sup>1</sup>, LI Xiao-min<sup>1,2</sup>, YANG Su-liang<sup>1</sup>, ZHANG Sheng-dong<sup>1,\*</sup>

1. China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(126), Beijing 102413, China;

2. College of Nuclear Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China

**Abstract:** The minor actinides Am and Cm are the main heat contributor to the long-term storage of high-level liquid waste. Separating them together or only Am from the liquid waste can greatly reduce the final disposal volume. During the production of trans-plutonium elements, the preparation of Am and Cm and the chemical separation of Am and Cm after irradiation are also involved. Therefore, the separation of Am and Cm is one of the important research areas of actinides chemistry and materials. But mutual separation of Am and Cm is difficult, due to their similar chemical properties, which mainly maintained as trivalent ions in aqueous solution. Recently, researches have been focused on oxidizing Am(III) to a higher valence state, or, utilizing “push-pull effect” to increase the separation factor by the different affinity between Am and Cm with ligands. Current research status on Am and Cm separation, as well as well-developed processes is reviewed, and then the future research prospects are anticipated.

**Key words:** Am(III); Cm(III); oxidation; complexation; separation factor

收稿日期: 2020-10-26; 修订日期: 2020-11-20

作者简介: 朱礼洋(1983—), 男, 安徽合肥人, 博士, 副研究员, 从事核化学与放射化学研究, E-mail: zhuly@ciae.ac.cn

\* 通信联系人: 张生栋(1966—), 男, 甘肃白银人, 博士, 研究员, 从事核化学与放射化学研究, E-mail: zhangsd0000@163.com

镅(Am)和锔(Cm)有着特殊的用途。 $^{241}\text{Am}$ 目前大部分应用于烟雾探测报警器;在物体厚度测量及密度测量等方面也有应用,与Be构成Am-Be中子源可用于油井测井<sup>[1]</sup>。 $^{242}\text{Cm}$ 和 $^{244}\text{Cm}$ 可用于放射性同位素电池<sup>[2]</sup>。Am、Cm材料获取、高放废液处理和超铀元素生产均涉及Am、Cm分离技术。乏燃料经PUREX流程处理后,产生的高放废液的放射性贡献主要来自 $^{90}\text{Sr}$ 和 $^{137}\text{Cs}$ ,经过200~300 a后基本衰变完全,其后热量来源主要来自Am<sup>[3]</sup>。Am和Cm留在高放废液中约需10 000 a放射性水平才能降到天然铀的水平,如果将Am和Cm分离,则只需几百年即可达到天然铀水平。因此将Am和Cm从高放废液中进一步分离,可减少最终固化废物的热源,有利于简化最终地质处置。在高放废液管理中Cm的长期放射性贡献几乎可以忽略<sup>[4]</sup>,因此法国原子能机构(CEA)的路线倾向于仅分离出Am而将Cm留在高放废液中。Cm的大部分同位素放射性强、嬗变产率低,在ADS嬗变系统中,去除生热的Cm同位素可以降低嬗变燃料制备的难度,另外只含有Am的燃料对于嬗变反应堆的要求也更低。

生产超铀元素时也经常涉及到Am、Cm的化学分离与纯化。生产高纯度 $^{238}\text{Pu}$ 的一个途径是中子辐照 $^{241}\text{Am}$ 生成 $^{242}\text{Cm}$ ,然后将 $^{242}\text{Cm}$ 与Am进行分离,得到的 $^{242}\text{Cm}$ 放置一段时间后通过 $\alpha$ 衰变即可得到高纯度的 $^{238}\text{Pu}$ <sup>[5]</sup>。在 $^{252}\text{Cf}$ 生产中,也涉及Am、Cm、Bk、Cf的分离问题<sup>[6]</sup>。因此,非常有必要进行Am和Cm的分离研究。

## 1 Am和Cm的基本性质

目前已知Am的同位素有19种,质量数为232~247,半衰期为55 s~7 370 a。已知Cm的同位素有15种,质量数为237~251,半衰期为2.3 h~156万年<sup>[7-8]</sup>。能耗33 000 MW·d/t压水堆乏燃料冷却10 a后,每吨铀(MTU)含有约594 g Am(503 g  $^{241}\text{Am}$ 、0.66 g  $^{242}\text{Am}^{\text{m}}$ 和90.6 g  $^{243}\text{Am}$ )和18.9 g Cm(0.34 g  $^{243}\text{Cm}$ 、17.6 g  $^{244}\text{Cm}$ 和0.93 g  $^{245}\text{Cm}$ )。对放射性贡献较大的Am、Cm同位素是 $^{241}\text{Am}$ 、 $^{243}\text{Am}$ 和 $^{244}\text{Cm}$ ,放射性会随时间下降,但是 $^{241}\text{Am}$ 会随 $^{241}\text{Pu}$ 的衰变而增加<sup>[1]</sup>。

锕系与镧系元素类似,也有类似的半径收缩效应<sup>[9]</sup>,Seaborg等<sup>[10]</sup>总结了三价、四价镧系和锕系离子的离子半径与原子序数的关系。三价镧系离子的4f电子较靠近内层,受核电荷的影响较

大,因此4f电子在外层区域出现的几率低,镧系离子和配体的轨道重叠很少。而锕系的5f电子具有一定的延展性,在配位时具有一定的共价性<sup>[11]</sup>。Am原子的电子结构是 $[\text{Rn}]5f^7 7s^2$ , Cm原子的电子结构是 $[\text{Rn}]5f^7 6d^1 7s^2$ ,对三价离子,Am(III)是 $5f^6$ ,而Cm(III)是高稳定性的 $5f^7$ 。

Am具有+3、+4、+5和+6四种氧化态,五价和六价Am的构型与U、Pu、Np锕酰离子类似<sup>[12]</sup>。据推测,采用脉冲辐解并辅以光谱检测,可以检测到短寿命物种。在含 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的8 mol/L KOH的Am溶液中,采用 $\text{N}_2\text{O}$ 饱和和后冷冻到-60℃,可能会检测到更高价态的Am<sup>[13]</sup>。Am(III)晶体离子半径约为1.00 Å(1 Å=0.1 nm),而Am(IV)的离子半径约为0.85 Å<sup>[14]</sup>,相差较大。Cm具有+3和+4两种氧化态。Cm(III)的电子构型较为稳定,其还原和氧化电位均很高,Cm(III)/Cm(II)电对的电位约为-2.78 V,很难将Cm(III)还原,而Cm(IV)/Cm(III)电对的电位约为-3.1 V,需要非常强的氧化剂才能将Cm(III)氧化<sup>[1]</sup>。

## 2 Am的氧化分离方法

通过氧化剂或电化学方法可将Am(III)氧化到Am(IV)、Am(V)或者Am(VI),继而容易实现Am和Cm的分离。Mincher等总结了Am(IV)、Am(V)和Am(VI)的制备条件<sup>[15]</sup>,并综述了美国有关高价态Am的制备、表征和分离研究<sup>[16]</sup>。总的来说,Am(III)的氧化剂种类有限,且生成的高价态Am也易被还原。Am(IV)较难处理,防止其歧化的措施会增加体系复杂性,因此鲜有基于此价态的分离方案。Am(VI)的还原速率太快,会产生Am(V)和Am(III)的混合价态,基于Am(VI)的分离流程也存在不少问题。Am(V)的络合能力差,目前基于Am(V)的分离研究还较少。

采用 $\text{NaBiO}_3$ 固体可以将Am(III)氧化到Am(VI)或Am(V),这取决于不同的温度。大量研究表明,将Am(III)氧化到Am(VI)后,可进行流程规模的萃取。通常分配比( $D(\text{Am})$ )可达到3~4左右,但是偶尔也会比预期的低,小于2,这可能是由于试剂中杂质的还原性造成的。采用戊基膦酸二戊酯(DAAP)作萃取剂,在6~7 mol/L  $\text{HNO}_3$ 时 $D(\text{Am})$ 最高,Am(VI)的回收率约为65%~85%。在热实验中发现,萃取到有机相的Am(VI)在反萃过程中无法被充分还原,可能需

要增加还原剂  $\text{H}_2\text{O}_2$  的浓度<sup>[16]</sup>。 $\text{NaBiO}_3$  氧化法的缺点是动力学较慢, 萃取前需批式操作氧化 1~2 h, 并且萃取前需要将多余的固体  $\text{NaBiO}_3$  过滤。将  $\text{Am}(\text{III})$  氧化到  $\text{Am}(\text{VI})$  后也可与硝酸铀酰共结晶, 在晶体相中  $\text{Am}(\text{VI})$  的稳定性会显著提高, 13 d 内未见明显变化, 而水相中的  $\text{Am}(\text{VI})$  经过 10 d 会有一半自动还原到  $\text{Am}(\text{III})$ <sup>[17]</sup>。美国内华达大学的 Richards 等<sup>[18]</sup> 发现,  $\text{NaBiO}_3$  固体除了具有氧化  $\text{Am}(\text{III})$  的作用外, 在低酸时还可以选择性吸附  $\text{Cm}(\text{III})$ 。 $\text{NaBiO}_3$  固体具有钛铁矿结构,  $\text{Cm}(\text{III})$  与其表面上带负电的 O 有很强的作用, 而氧化到高价态的 Am 与 O 作用较弱。直接采用  $\text{NaBiO}_3$  固体作为吸附剂、Celite 535 作为填充剂制成萃取色层, 在 0.1 mol/L  $\text{HNO}_3$  中 Am 和 Cm 的分离因子可达 90, 对 Am、Cm 的回收率可达到 97%, 纯度达到 90%。

在 1~3 mol/L  $\text{HNO}_3$  中采用银离子/臭氧可定量氧化  $\text{Am}(\text{III})$  到  $\text{Am}(\text{VI})$ , 且  $\text{Ag}(\text{I})$  和  $\text{Ag}(\text{II})$  均不会被 DAAP 萃取, Ag 可以循环使用。然而在使用 1 mol/L DAAP 萃取时, 接触时间 15 s 时 Am 的分配比只有 0.33, 这与同样条件下萃取  $\text{Am}(\text{III})$  的结果一样, 说明即使有过量  $\text{Ag}(\text{II})$  存在, 在与有机相接触时,  $\text{Am}(\text{VI})$  和  $\text{Ag}(\text{II})$  均不稳定<sup>[16]</sup>。与 Ag/臭氧体系类似的高碘酸铜体系中, 氧化剂三价铜可迅速定量将  $\text{Am}(\text{III})$  氧化到  $\text{Am}(\text{VI})$ , 在  $c(\text{HNO}_3) \leq 3$  mol/L 时  $\text{Am}(\text{III})$  的氧化率可以达到 98%~99%。短暂的萃取, 例如 5 s 的萃取  $D(\text{Am})$  略低于 2, 说明有  $\text{Am}(\text{VI})$  被萃取了, 但是随萃取时间延长  $D(\text{Am})$  反而下降, 这是因为没有支持氧化剂存在, 在与有机相接触时  $\text{Am}(\text{VI})$  又被还原了<sup>[16]</sup>。

美国北卡罗来纳大学开发了一种掺锡氧化铟 (ITO) 表面修饰电极, 在高比表面金属氧化物电极表面键接上三联吡啶配体。 $\text{Am}(\text{III})$  在电极表面与配体络合继而氧化到  $\text{AmO}_2^+$ , 因为  $\text{Am}(\text{V})$  的电荷密度较低、络合能力差, 又从修饰电极表面释放出来。通过  $\text{Am}(\text{III})$  与配体的络合, 单电子氧化到  $\text{Am}(\text{IV})$  的热力学壁垒降低了, 1 mol/L 酸中  $\text{Am}(\text{III})/\text{Am}(\text{IV})$  的氧化电位从 2.6 V 降低到 1.8 V<sup>[19]</sup>。吸收光谱证实有  $\text{Am}(\text{IV})$ 、 $\text{Am}(\text{V})$  和  $\text{Am}(\text{VI})$  的产生, 但是萃取结果表明生成的高价态 Am 也易被还原。

早在 20 世纪 70 年代即有专利报道采用过硫酸盐与银离子可将 Am 氧化到六价<sup>[20]</sup>。Mincher

等<sup>[21]</sup> 发现低酸条件下过硫酸盐也可将  $\text{Am}(\text{III})$  定量氧化到  $\text{Am}(\text{V})$ 。为了分析辐照靶件中 Cm 的同位素, 加拿大的 Kazi 等<sup>[22]</sup> 采用  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  与  $\text{AgNO}_3$  将  $\text{Am}(\text{III})$  氧化到  $\text{Am}(\text{VI})$ , 然后采用  $\text{NaClO}$  还原到  $\text{Am}(\text{V})$ , 生成的  $\text{Am}(\text{V})$  可以稳定存在 3 d 以上。 $\text{Am}(\text{V})$  不会被树脂还原, 在通过双酰胺萘醚类 (DGA) 树脂时  $\text{Am}(\text{V})$  流穿而  $\text{Cm}(\text{III})$  会被吸附, 从而实现三价和五价离子的分离, 单次操作分离因子约为 110。Burns 等<sup>[23]</sup> 采用过硫酸根氧化时发现在高氯酸体系和硝酸体系结果不同, 硫酸根自由基  $\text{SO}_4^- \cdot$  氧化时, 在硝酸中生成  $\text{AmO}_2^+$  而在  $\text{HClO}_4$  中会生成  $\text{AmO}_2^{2+}$ 。将 Am 控制为五价, 采用 Na-Sn 混合型金属框架材料可以除去约 98% 的  $\text{Cm}(\text{III})$ , 获得纯净的 Am 溶液, 分离因子约为 20。

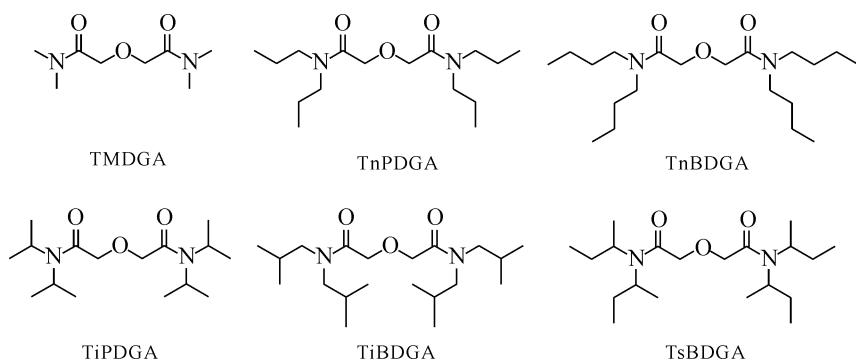
可见将  $\text{Am}(\text{III})$  氧化到  $\text{Am}(\text{IV})$ , 存在易歧化的问题。氧化到  $\text{Am}(\text{VI})$  是可行的, 也是研究较多的方案, 但在后续萃取时, 价态往往难以保持。将 Am 氧化到  $\text{Am}(\text{V})$  进而实施  $\text{Am}(\text{V})$  与  $\text{Cm}(\text{III})$  的分离, 往往可获得预期结果。

### 3 配位分离方法

配位分离 Am、Cm 多是以皮尔逊软硬酸碱理论 (HSAB) 为指导。在三价镧系分离中, 硬碱, 例如含 O 原子配体更易络合三价镧系 ( $\text{Ln}(\text{III})$ ) 而不是次镧系 ( $\text{MA}(\text{III})$ ); 软碱, 例如含 S 和 N 原子的配体更易选择性络合  $\text{MA}(\text{III})$  而不是  $\text{Ln}(\text{III})$ 。依此类推,  $\text{Am}(\text{III})$  与  $\text{Cm}(\text{III})$  相比外层轨道电子弥散性更大, 半径略大, 电荷密度比  $\text{Cm}(\text{III})$  小, 相对来说是偏软的酸, 与含 S 和 N 原子的偏软的碱性配体结合得更好。当前研究较多的配体有双酰胺萘醚类、含 N 杂环类、氮川类、氨基多羧酸等。

#### 3.1 双酰胺萘醚类

双酰胺萘醚 (DGA, 或称二甘醇酰胺、烷基-3-氧戊二酰胺, 结构示于图 1) 类萃取剂在超铀元素的分离中研究较多。水溶性  $N, N, N', N'$ -四甲基-3-氧戊二酰胺 (TMDGA) 可与 Am 形成  $\text{ML}_2$  配合物, 能有效抑制  $N, N, N', N'$ -四辛基-3-氧戊二酰胺 (TODGA) 对  $\text{Am}(\text{III})$  的萃取<sup>[24-25]</sup>, 可用作 Am 的反萃剂;  $N, N, N', N'$ -四乙基-3-氧戊二酰胺 (TEDGA) 对金属离子的配位能力弱于 TMDGA<sup>[26-27]</sup>, 对  $\text{Cm}(\text{III})$  和中、重稀土的配位能力比  $\text{Am}(\text{III})$  强。Chapron 等<sup>[28]</sup> 研究了不同取代基的 DGA 对萃取分离的影响, 包括链的长度和支化。

图1 双酰胺羧醚类配体<sup>[28]</sup>Fig. 1 DGA ligands<sup>[28]</sup>

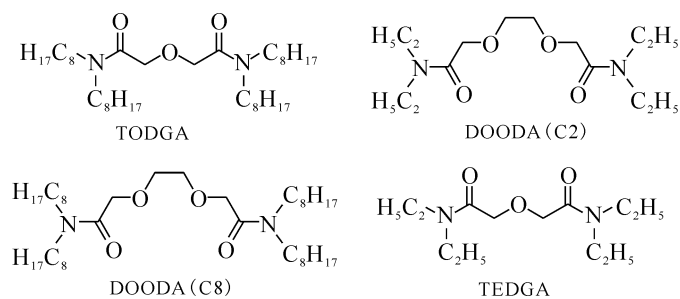
TMDGA、*N,N,N',N'*-四丙基-3-氧戊二酰胺(TnPDGA)和*N,N,N',N'*-四异丙基-3-氧戊二酰胺(TiPDGA)是水相配合剂。研究表明TMDGA、TEDGA和TnPDGA中,二个碳的TEDGA分离因子最高。一个有意思的发现是TEDGA在两相的分配比较复杂。在没有金属离子时TEDGA很少分配到有机相,但是当有阳离子时,TEDGA与阳离子的配合物可以部分进入有机相,与*N,N'*-二甲基-*N,N'*-二辛基-2-(2-己基乙氧基)丙二酰胺(DMDOHEMA)和二(2-乙基己基)磷酸(HDEHP)形成加合物。这可能与其较好的Am、Cm分离效果有关联,需要进一步研究。四丁基类似物是作为萃取剂与TODGA进行比较,其中TnBDGA分离能力与萃取能力均比TODGA好。对于萃取剂, $\beta$ 位衍生物会降低Am和Cm的萃取, $\alpha$ 位衍生物可以提高Am和Cm的萃取分配比,但是会丧失选择性。

日本东北大学Usuda等<sup>[24]</sup>合成了水溶性*N,N,N',N'*-四乙基-3,6-二氧辛烷二酰胺(DOODA-(C2))和酯溶性*N,N,N',N'*-四辛基-3,6-二氧辛烷二酰胺(DOODA(C8))类萃取剂(图2)。TODGA与DOODA(C2)组合,可以优先萃取Cm,而DOODA-

(C8)与TEDGA组合可以优先萃取Am。萃取剂TODGA与DOODA(C8)注入多孔的SiO<sub>2</sub>-P小球中制成吸附材料。采用TODGA树脂吸附,水相为0.05 mol/L DOODA(C2)的0.1 mol/L HNO<sub>3</sub>溶液,洗脱液是0.25 mL/min的3 mol/L HNO<sub>3</sub>,分离因子SF(Am/Cm)为3.9,但是Am和Cm的吸附容量均较低。采用DOODA(C8)吸附树脂,水相为0.005 mol/L TEDGA的3 mol/L HNO<sub>3</sub>溶液,吸附容量相对较高,SF(Am/Cm)为2.2。

### 3.2 氮杂环类

在三价镧钪分离研究中,氮杂环类配体研究较多,主要有吡啶类(BTPs)、联吡啶类(BTBP)和非咯啉类(BTPhens)(图3)<sup>[29-31]</sup>。BTPs与Am可形成ML<sub>3</sub>配合物,而BTBP与Am形成ML<sub>2</sub>配合物<sup>[25, 32]</sup>。从BTPs到BTBP,配体的配位数增加了,构成8~9配位所需要的配体数量减少,这更有利于配合物的稳定。但是联吡啶BTBP的萃取动力学慢,BTPhens类配体的萃取动力学更快,性能比BTBP更好<sup>[30, 33]</sup>。一般认为BTBP可以通过两个杂环之间的连接键进行翻转,翻转需要克服12 kcal/mol的能垒,所以萃

图2 DOODA与DGA类分子组合<sup>[24]</sup>Fig. 2 Combination of DOODA and DGA ligands<sup>[24]</sup>

取动力学慢,而 BTPPhens 已经预先构成稳定的半环,萃取动力学较快<sup>[32]</sup>。BTBPs 和 BTPPhens 对 Am 和 Cm 均有分离能力。采用 CyMe<sub>4</sub>-BTPhen 与水相 TEDGA 协同萃取,在酸度为 0.03~0.5 mol/L 时,Am/Cm 的分离因子达到 5,然而在高酸时 Am/Cm 的分离因子降到 2。文献[34]发现,将 BTPhen 中 1,10-邻菲罗啉的 5 或 5,6 位用溴取代后,能增强 Am 和 Eu 的分离效果。继而将 CyMe<sub>4</sub>-BTPhen 通过反应衍生出溴代和酚羟基取代的配体,结果表明 CyMe<sub>4</sub>-BTPhen 本身没有 Am/Cm 的分离能力,溴取代后在 0.1 mol/L HNO<sub>3</sub> 下,SF(Am/Cm)达到 7 左右,酚羟基取代物的分离因子在 1 mol/L HNO<sub>3</sub> 下达到最高,约为 5,两个 Br 取代后,在 0.1~3 mol/L HNO<sub>3</sub> 下最大分离因子 SF(Am/Cm)约为 2<sup>[30]</sup>。这是通过 Am 和 Cm 与配体之间共价作用的细微差异实现分离的,考虑到取代基的位置距离氮杂环较远,这种效应应是微弱的,但是对于 Am 和 Cm 的分离区别却很显著。

Lewis 等<sup>[35]</sup>发现 CyMe<sub>4</sub>-BTPhen 配体具有动力学选择性。在非平衡萃取时 SF(Am/Cm)最

大可以达到 7.9。这可能是因为在配体取代 Am(III)水合物中水分子时,反应比 Cm(III)的更快造成的,使得萃取 Am 更快。对这一过程进行数值建模,模型计算与实验数据吻合很好<sup>[36]</sup>,证实 Am(III)与 CyMe<sub>4</sub>-BTPhen 的络合速率是 Cm(III)的两倍。捷克的 Št'astná 等<sup>[37]</sup>将萃取剂与聚丙烯腈(PAN)制成固相材料。DMDOHEMA-PAN/TEDGA 无法完全分离 Am 和 Cm, TODGA-PAN/(PhSO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>-BTPhen 则分离效果较好, SF(Cm/Am)可达到约 3.5。

水溶性的 SO<sub>3</sub>-Ph-BTBP 可以用于反萃 Am。有机相采用 TODGA 共萃取 Am、Cm 和 镧系,然后水相采用 SO<sub>3</sub>-Ph-BTBP 反萃取, SF(Cm/Am)约为 2.5,并且 Eu(III)和 Am(III)的分离因子可以达到 1 200。这一过程称之为 AmSEL 流程<sup>[31, 38]</sup>。

### 3.3 氮川类

氮川三乙酰胺萃取剂(图 4<sup>[26]</sup>)是近年合成的一类新萃取剂,这类分子中含有软配位 N 原子,对三价锕系离子有一定的选择性<sup>[39-40]</sup>。氮川三乙酰胺萃取有如下优点:萃取剂不含 S 元素和 N 杂环结构,提高了化学稳定性和辐照稳定性,萃取动力学

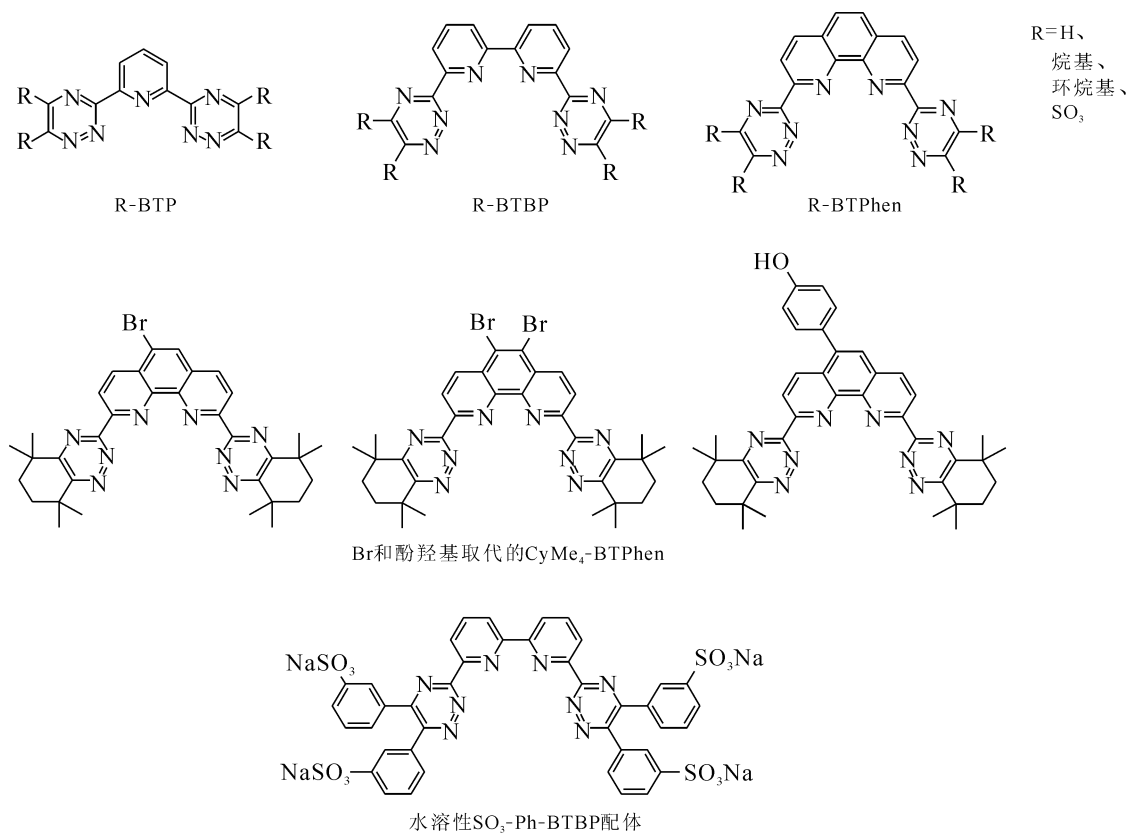


图 3 氮杂环类配体<sup>[29-31]</sup>

Fig. 3 Nitrogen-containing heterocyclic ligands<sup>[29-31]</sup>

快,可在 10 min 内达到萃取平衡。但与 BTP 和 BTBP 类含 N 杂环萃取剂相比,氮川三乙酰胺萃取分离因子不够高。单独的氮川类萃取剂分离 Am 和 Cm 时分离因子不高, SF (Am/Cm) 约为 2, 0.5 mol/L NTAamide (C8) 在 10 mmol/L TEDGA 协同作用下,分离因子最高可以达到 6.5<sup>[26]</sup>。氮川类配体的另一个问题是随着酸度的上升,三价铀系离子分配比下降,在 HNO<sub>3</sub> 浓度为 1 mol/L 时,其分配比远低于 1。

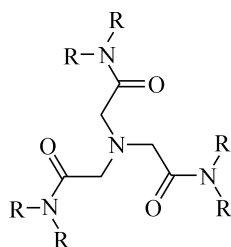


图 4 氮川类配体结构<sup>[26]</sup>

Fig. 4 Structure of nitrilotriacetamide ligand<sup>[26]</sup>

### 3.4 烷基二酰胺胺

日本原子能机构的 Suzuki 等<sup>[41]</sup>近年来开发出烷基二酰胺胺 (ADAAM) 萃取剂。ADAAM 中 C=O 基团萃取能力强并含有软配位原子 N, 具有较高选择性。并具有萃取容量高、在稀释剂中溶解度好、分相清晰快速、萃取动力学快、

合成简单、成本低等优点<sup>[42]</sup>。ADAAM 类萃取剂示于图 5。

ADAAM 中对 Am 萃取分配比最大的是 ADAAM(2EH, N(2EH))。通过斜率法得到 ADAAM(2EH, N(2EH)) 萃取 Am 和 Cm 均形成 1:1 的配合物。随着 HNO<sub>3</sub> 浓度从 0.1 mol/L 增加到 1 mol/L, *D*(Am) 和 *D*(Cm) 均增加, 在 1 mol/L 时达到最大, 并且分离因子也达到最大的 5.5, 随着 HNO<sub>3</sub> 浓度从 1 mol/L 进一步增加到 5 mol/L, *D*(Am) 和 *D*(Cm) 又开始下降, 这是因为在高 H<sup>+</sup> 浓度下, N 原子会被 H<sup>+</sup> 质子化, 造成络合能力下降。当水相中加入 TEDGA 时, Am 和 Cm 的分配比均会下降, 其中 Cm 的下降更快, 最高分离因子可达到 40 左右, 是目前报道的溶剂萃取法分离 Am、Cm 最高分离因子。对其进行混合澄清槽连续萃取实验。进料为含有 Am 和 Cm 的 1.5 mol/L HNO<sub>3</sub> 溶液, 有机相为 0.25 mol/L ADAAM/正十二烷, 洗涤液为 1.5 mol/L HNO<sub>3</sub>, 反萃液为 0.05 mol/L HNO<sub>3</sub>。经过 8 级萃取、8 级洗涤和 16 级反萃, 回收了 99.8% 的 Am, 其中含有的 Cm 少于 9.6%。从 ADS 嬗变所需 Am 的燃料来说, 是满足需要的。而 Am(III) 基本完全从溶液中去掉, Cm 中含有的 Am 非常低<sup>[43]</sup>。只通过一种萃取剂就实现了 Am 和 Cm 的很好分离, 是非常有前景的分离体系, 仍有待热实验的考验。

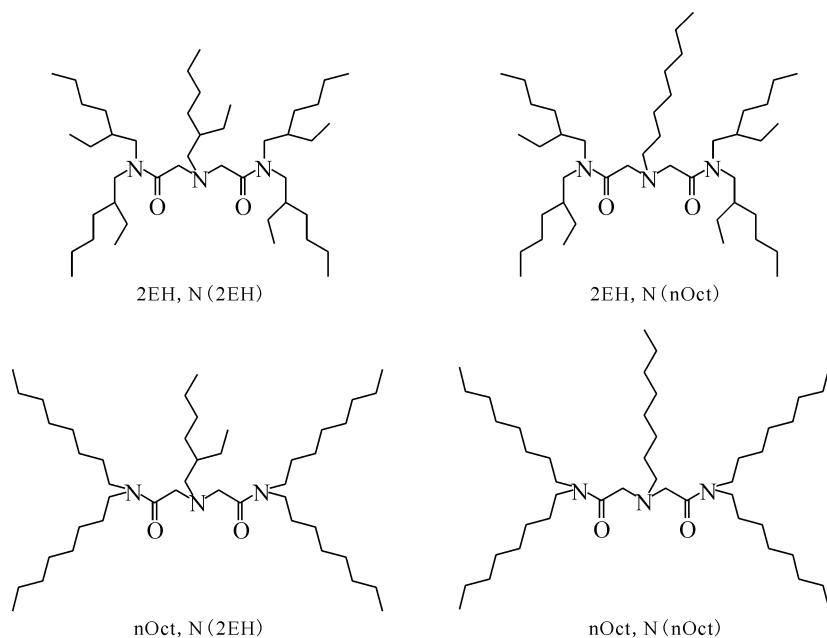


图 5 ADAAM 类萃取剂<sup>[42]</sup>

Fig. 5 Diamide amine extractants<sup>[42]</sup>

通过密度泛函理论(DFT)计算可将 HSAB 规则通过成键布居分析来表达,即络合时金属 f 轨道与配位原子共价作用的程度。金属 5f 轨道与配位原子轨道混合的程度和轨道类型是决定选择性的关键因素,而不是定域化 5f 轨道能量<sup>[44]</sup>。Am-TMDGA 的长度比 Cm-TMDGA 长,但是 Am-ADAAM 的长度比 Cm-ADAAM 短,表明 Am-ADAAM 比 Am-TMDGA 有更强的共价性。其他研究也表明,Am-N 键比 Cm-N 键强<sup>[45]</sup>,而 Am-O 键比 Cm-O 键强度要弱<sup>[46]</sup>。

### 3.5 氨基多羧酸类

*N,N,N',N'*-四[(6-羧基吡啶-2-基)甲基]乙二胺( $H_4$ TPAEN)最早由 Chatterton 等<sup>[47]</sup>合成,用作镧系离子的有机生色团。Gracia 等<sup>[48]</sup>合成了 10 种  $H_4$ TPAEN 的衍生物(图 6)。在这些配体中, $H_4$ TPAEN 对 Am 和 Cm 的分离最佳。L2 和

L3 对于 Am 的亲和能力也比较强,但是分离因子较低。L1 在水中的溶解度略有提高,并且在反萃 TODGA 中的 Am 时操作性能较好,但是相较于  $H_4$ TPAEN, L1 与 Am 的亲和能力略有下降,使用 5 mmol/L 配体,在 pH=1.5 时, SF(Cm/Am) 可达到 3.2。法国 CEA 为了简化开发的 EXAm 流程,采用 TODGA 作为萃取剂,稀释剂是氢化四聚丙烯烃(TPH)+5% 正辛醇,将 Am 和 Cm 一同萃入有机相,然后采用  $H_4$ TPAEN 反萃 Am<sup>[49]</sup>。TPAEN 配体主要不足是在酸性溶液中溶解度低,最高约 10 mmol/L,并且反萃过程 pH 值约为 1。

Boubals 等<sup>[50]</sup>研究了  $H_4$ TPAEN 与 Am、Cm 络合机理。采用 X 射线吸收精细结构谱(EXAFS)研究了 Am 与 TPAEN 的结构(图 7)与计量比。并用镧系元素研究了络合稳定常数。Am 与 TPAEN

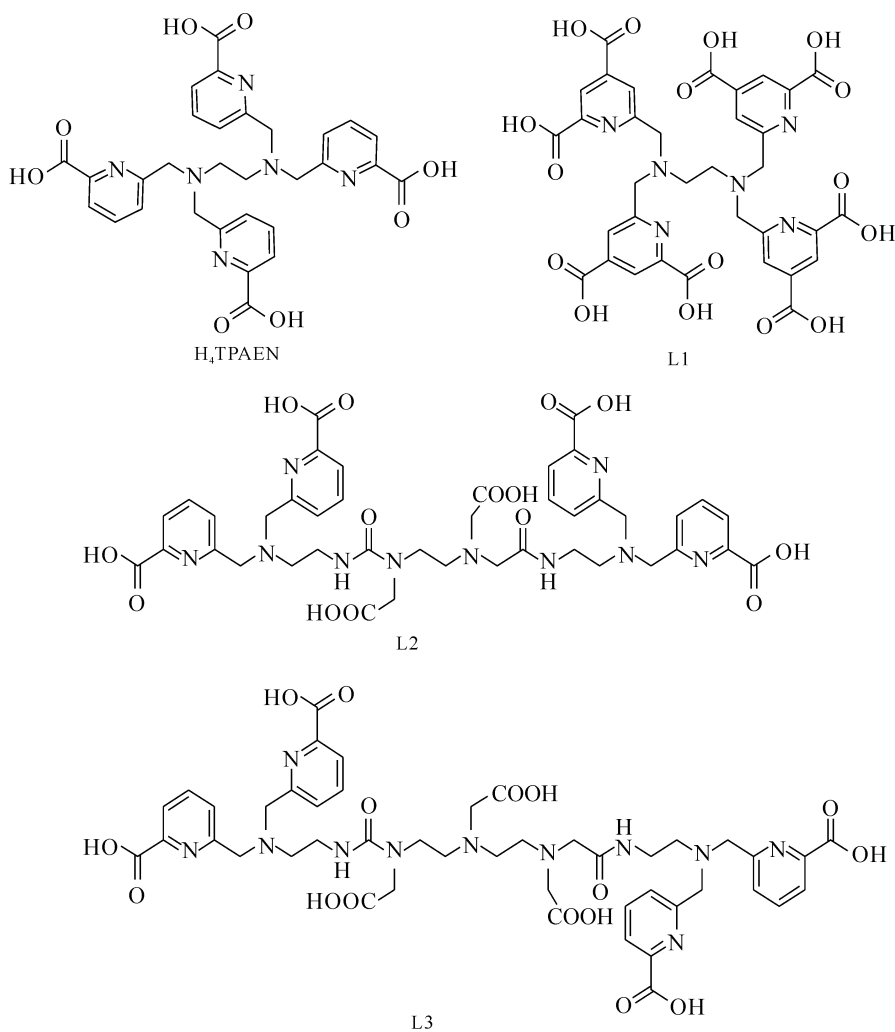


图 6  $H_4$ TPAEN 及其衍生物<sup>[48]</sup>

Fig. 6  $H_4$ TPAEN and its derivatives<sup>[48]</sup>

通过 10 个原子配位,即 6 个 N 原子和 4 个氧原子。这比 Am 的水合物(通常是 8~9 个水)的配位数要高,因此 Am 与配位原子的距离也比 9 配位的配合物要长一些。尽管配位点很多,但是键长较长,因此 TPAEN 的分离效果并不突出。TPAEN 与 Am 和 Cm 的络合稳定常数( $\lg \beta$ )分别为  $4.5 \pm 0.2$  和  $4.3 \pm 0.2$ , 络合选择性  $\Delta\Delta G(\text{Am/Cm}) = -1.1 \text{ kJ/mol}$ 。在 TODGA/TPAEN 协同体系,  $\Delta\Delta G$  约为  $3 \text{ kJ/mol}$ , Am 和 Cm 分离因子约达到  $3.5 \sim 4.0$ 。Huang 等<sup>[45]</sup>对 TPAEN 分离 Am、Cm 进行了计算, Am 与 Cm 的配合物结构几乎完全相同,只是金属与 N 原子的距离有很小的差别;在金属与 N 和 O 配位时,主要还是静电相互作用,但是也发现有微弱的金属与 N 的共价成键。

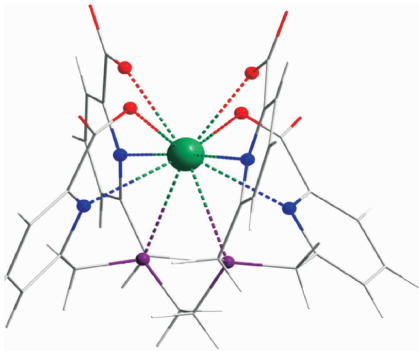


图 7 Am-TPANE 配合物可能的构型<sup>[50]</sup>

Fig. 7 Possible configuration of Am-TPANE complex<sup>[50]</sup>

### 3.6 18-冠-6

Cm(III) 只比 Am(III) 的半径小一点,对于 8 配位,其半径分别是  $1.096 \text{ \AA}$  与  $1.106 \text{ \AA}$ 。因此 Cm(III) 具有相对较大的电荷密度。通常 Cm 与配体络合时吉布斯自由能往往比 Am 的配体有  $0.5 \sim 2 \text{ kJ/mol}$  的优势。美国阿贡国家实验室(ANL)

的 Jensen 等<sup>[51]</sup>采用  $N, N'$ -双[(6-羧基-2-吡啶基)甲基]-1,10-二氮杂 18-冠醚-6( $\text{H}_2\text{bp18c6}$ )分离 Am 和 Cm,可优先萃取 Am,分离因子为 4.1 ( $\Delta\Delta G = 3.5 \text{ kJ/mol}$ )。因为该配体中也含有软配位原子 N,无法完全将其分离效果归结于尺寸效应。 $\text{H}_2\text{bp18c6}$  配体与配合物优化构型示于图 8<sup>[51]</sup>。

此外也有通过萃取色层或络合后电场迁移等手段进行分离。将金属离子与 2-羟基异丁酸(HIBA)形成配合物,因为离子半径不同,有效电荷密度也存在差异,在电场下迁移速率不一样<sup>[52]</sup>。德国 Karlsruhe 联合研究中采用强阳离子交换 HPLC 树脂,分离毫克级  $^{242}\text{Cm}$ <sup>[53]</sup>。Hanson 等<sup>[54]</sup>报道了一种光化学反应氧化 Cm(III) 配合物的方法,并通过 Cm(IV) 配合物的配体交换反应,实现 Am 与 Cm 的分离。

## 4 典型流程中 Am 与 Cm 的分离

SANEX(selective actinide extraction) 流程采用  $\text{CyMe}_4\text{-BTBP}$  和 DMDOHEMA 萃取体系,对 Am 和 Cm 的回收率均比较高,达到 99%,但是不进行 Am 和 Cm 相互分离<sup>[55]</sup>。

SESAME(selective extraction of americium by electrochemical methods) 是基于氧化法分离 Am、Cm 的流程,采用电化学方法将 Am 氧化到 Am(VI),并用杂多阴离子络合以稳定 Am(VI),然后采用磷酸三丁酯(TBP)萃取 Am(VI)。2001 年在法国 Atalante 进行了真实料液热实验。在高放射性料液中,由于辐解产物的影响,很难使萃取到有机相的 Am(VI) 保持价态不变,造成 Am 的回收率较低(78%),Cm 的回收率为 88%,并未达到预期效果<sup>[55]</sup>。

LUCA(lanthaniden und curium americum separation) 流程是专门为了 Am、Cm 分离而设计的流程(图 9)<sup>[56]</sup>,该流程采用双(4-氯苯基)-二

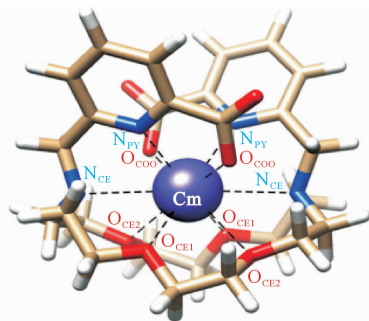
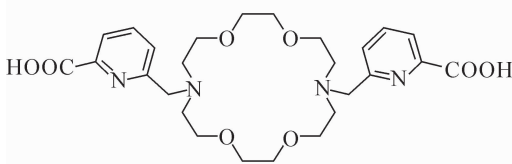


图 8  $\text{H}_2\text{bp18c6}$  配体与配合物优化构型<sup>[51]</sup>

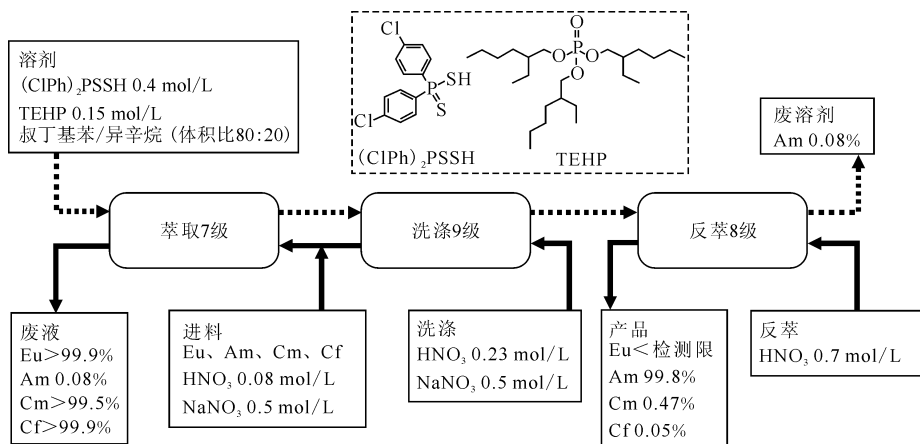
Fig. 8 Configurations of  $\text{H}_2\text{bp18c6}$  ligand and complex<sup>[51]</sup>



硫代次膦酸(CIPh)<sub>2</sub>PSSH)以及磷酸三(-2-乙基己基)酯(TEHP)协同萃取。该流程可获得很高的Am对镧系的选择性, SF(Am/Eu) > 3 000, Am和Cm的分离因子也很高, SF(Am/Cm)可达到6~10, 这是因为采用了较软的含S络合剂(CIPh)<sub>2</sub>PSSH。2008年对LUCA流程进行了台架试验<sup>[57]</sup>。进料组成为模拟料, 包括了Am、Cm、Cf、Eu, 0.13 mol/L HNO<sub>3</sub>, 0.5 mol/L NaNO<sub>3</sub>。采用我国1 cm离心萃取器, 通过8级萃取、8级洗涤和8级反萃, 结果如预期的, 只有Am被定量萃取, 并且用0.7 mol/L HNO<sub>3</sub>反萃, 回收率可达到99.8%。废液中Cm(III)量 > 99.5% (相对原始溶液的量), Cf量 > 99.9%, Eu量 > 99.9%, 含有

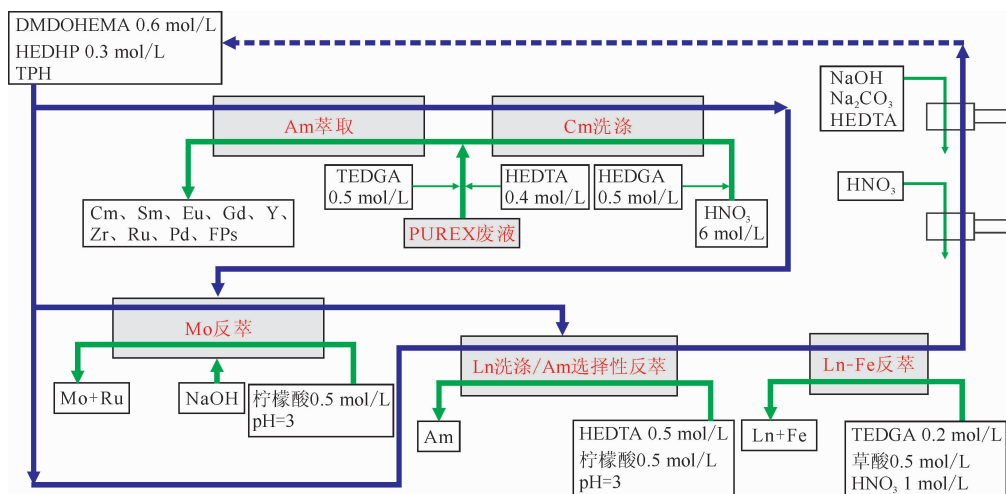
的Am(III)量 < 0.08%。反萃后的Am只含有0.47%的Cm(III), DF(Am/Cm)达到214。DF(Am/Eu)高达7 693。萃取剂(CIPh)<sub>2</sub>PSSH在辐照剂量达到0.5 MGy时也是稳定的, 主要问题是在高酸时不稳定, 例如在反萃时, 酸度 > 0.5 mol/L, 配体会有相当程度的降解。需要用0.08 mol/L HNO<sub>3</sub>低酸进料, 在放射性较强的情况下还需防止HNO<sub>2</sub>对络合剂的破坏, 须使用HNO<sub>2</sub>清扫剂, 或者在反萃时换成HCl介质。

EXAm (extraction of americium process) 流程由法国CEA开发, 目前研究较为活跃, 其流程如图10所示<sup>[3, 57-58]</sup>。近期Miguirditchian等<sup>[3]</sup>详细介绍了法国在高放废液处理方面的政策过程、



虚线表示有机相, 实线表示水相  
图9 LUCA流程及所用试剂<sup>[56]</sup>

Fig. 9 LUCA process<sup>[56]</sup>



虚线表示回收复用, 蓝色实线表示有机相, 绿色实线表示水相

图10 EXAm流程示意图<sup>[3]</sup>

Fig. 10 EXAm process<sup>[3]</sup>

20年的次锕系元素分离研究,特别是 EXAm 流程的发展。该流程采用 DMDOHEMA+HDEHP 为萃取剂,其最重要的特点是水相采用 TEDGA 络合剂掩蔽。TEDGA 是含 O 原子的水溶性配体,可以优先络合偏硬的 Cm(III),加入 TEDGA 后, SF(Am/Cm)从 1.6 升高到 2.5。2010 年采用真实 PUREX 高放废液进行热实验,2015 年采用高放废液浓缩液进行实验,地点在法国 Atalante 的 CBP 屏蔽线,共回收了 2.4 g Am,并且各级浓度分布的模拟计算与实验结果匹配很好<sup>[59]</sup>。采用 68 级混合澄清槽(32 级用于 Am 的萃取和 Am/Cm 分离),对 Am 的回收率为 98.3%,对 Cm 的去污因子 DF(Am/Cm)达到 500,对镅系去污因子 DF(Am/Nd)达到 340。由于该体系 SF(Am/Cm)并不突出,即使加入 TEDGA 后有所提升,所需的萃取级数仍较多,流程较复杂。

为此在欧洲 SACSESS 项目中又设计了简化的分离流程,主要是减少了洗涤级数以提高流程的紧凑性。首先使用 TODGA 为萃取剂,共萃取 Am(III)和 Cm(III),选择 TODGA 是因为即使在低酸度下,Am(III)的分配比也较高,并且含 O 配体会萃取偏硬的 Cm(III)比 Am(III)稍多一点,这在 Am 反萃时可以提高 Cm/Am 的选择性。然后第二步采用水相络合剂 H<sub>4</sub>TPAEN 在较低酸度下(pH=1)选择性反萃 Am,而保持 Cm 在有机相中仍与 TODGA 结合。该体系中 Cm、Am 的分离因子可达到 3.5~4。H<sub>4</sub>TPAEN 可以与 Am 和 Cm 形成 1:1 配合物,lgβ(Am)=4.5±0.2,lgβ(Cm)=4.3±0.2。Am 的 H<sub>4</sub>TPAEN 配合物在 pH=1 时仍是稳定的,这就意味着反萃可以在较低酸度下操作,不需要引入缓冲剂到水相。这一流程的主要缺点是 H<sub>4</sub>TPAEN 在水溶液中溶解度较低,最高为 10 mmol/L,因此有沉淀的风险,仍需对 H<sub>4</sub>TPAEN 的取代基进行优化,以提高溶解度。

## 5 国内研究概述

国内相关研究主要是在 20 世纪 80 年代。研究涉及离子交换法、溶剂萃取法以及相关的分析技术。西北核技术研究所研究了 Am 和 Cm 与三乙四胺六乙酸(TTHA)、吡啶 2,6-二羧酸、2-羟基-2,4-二甲基戊酸等配体的络合稳定常数<sup>[60-63]</sup>。兰州大学陈励权等<sup>[64]</sup>研究了采用加压离子交换排代法提取 Am、Cm 和钷(Pm)的研究,使用二

乙基三胺五乙酸(DTPA)排代提取 Am 和 Cm,氨基三乙酸(NTA)排代提取 Pm。陈耀中等<sup>[65]</sup>实验了高压离子色层分离 Am 和 Cm,采用了聚苯乙烯三甲胺型阴离子树脂,可以很好地分离 Am 和 Cm,Cm 产品纯度大于 99.9%。张力争等<sup>[66]</sup>采用硝酸甲基三烷基铵萃取 Am 和 Cm,分离因子可以达到 3,当水相中加入 DTPA 时,分离因子可提高至 4.2。清华大学采用 Cyanex301 对 Am、Cm 分离进行了研究,单次分离因子为 3,并进行了串级模拟实验<sup>[67]</sup>。中国原子能科学研究院朱荣保等<sup>[68]</sup>建立了超铀元素分离流线监测系统,吴克明等<sup>[69]</sup>从数克辐照的<sup>241</sup>Am 中提取百居里的<sup>242</sup>Cm,Am、Cm 的分离采用高压阳离子交换树脂,淋洗液为 0.04 mol/L α-羟基异丁酸,过程采用在线监测,说明高压离子交换分离 Am 和 Cm 是可行的。

## 6 结论与展望

离子交换法分离 Am、Cm 目前仍在使用,多用于辐照 Am 靶中提取 Cm,因为体系组成相对单纯,采用离子交换法分离 Am、Cm 通常可满足提取需要。当前研究较多的则是基于 Am(III)的氧化或通过 Am(III)和 Cm(III)与配体络合的强弱差异来实现分离。Am 的氧化法分离中容易将 Am 定量氧化到 Am(VI),但是在溶剂萃取或离子交换时,常因为试剂纯度、辐解产物等影响,造成高价态 Am 的迅速还原。将 Am 氧化到相对稳定的 Am(V),是氧化法分离 Am、Cm 研究的新思路。因为国外对高放废液中次锕系元素的管理愈发关注,采用萃取法对 Am、Cm 进行分离是研究热点。萃取法分离 Am、Cm 的基本策略是采用“推拉效应”,有机相萃取剂倾向于萃取 Am(III)或 Cm(III),水相络合剂倾向于络合 Cm(III)或 Am(III),从而放大分离效果。近年不乏新型萃取剂的设计、实验与量化计算的研究报道,提出了分离效果更好的萃取剂及萃取体系,并力图从理论计算上探索 Am、Cm 配合物结构、结合能的微弱差异与分离性能的关系。我国坚持闭式燃料循环路线,需对高放废液中的 Am 和 Cm 进行妥善处理,另外因为超铀元素生产的需求,需要开展 Am、Cm 分离基础研究,发展 Am、Cm 分离技术。

## 参考文献:

- [1] Runde W. Americium and curium: radionuclides[Z]. John Wiley & Sons, Ltd., 2011. doi: 10.1002/

9781119951438. eibc0438.
- [2] Navratil J D, Schulz W W. The production, recovery, properties, and applications of americium and curium[J]. *JOM*, 1993, 45: 32-34.
- [3] Miguiritchian M, Vanel V, Marie C, et al. Americium recovery from highly active PUREX raffinate by solvent extraction; the EXAm process: a review of 10 years of R&D[J]. *Solv Extra Ion Exch*, 2020, 38(4): 365-387.
- [4] Kooyman T, Buiron L, Rimpault G. A comparison of curium, neptunium and americium transmutation feasibility[J]. *Ann Nucl Energy*, 2018, 112: 748-758.
- [5] Jones J E. Process for producing ultra-pure plutonium-238, US 6896716 B1[P/OL]. 2005-05-24.
- [6] Nagame Y, Hirata M, Nakahara H. Production and chemistry of transuranium elements[M]// Vértés A, Nagy S, Klencsár Z, et al. Handbook of nuclear chemistry. Boston; Springer, 2011: 817-875.
- [7] Morss L R, Edelstein N M, Fuger J. The chemistry of the actinide and transactinide elements[M]. Dordrecht; Springer, 2006.
- [8] Penneman R A, Keenan T K. The radiochemistry of americium and curium, NAS-NS-3006[R]. US; National Research Council, Committee on Nuclear Science, Los Alamos Scientific Lab., 1960.
- [9] Ghosh D C, Biswas R. Theoretical calculation of absolute radii of atoms and ions; part 1: the atomic radii[J]. *Int J Mol Sci*, 2002, 3(2): 87-113.
- [10] Seaborg G T. Overview of the actinide and lanthanide (the f) elements[J]. *Radiochim Acta*, 1993, 61(3-4): 115-122.
- [11] Cross J N, Su J, Batista E R, et al. Covalency in americium(III) hexachloride[J]. *J Am Chem Soc*, 2017, 139(25): 8667-8677.
- [12] Riddle C L. Speciation behavior of americium higher oxidation states for the separation of americium from curium[D]. Las Vegas: University of Nevada, 2014.
- [13] Nikolaevskii V B, Shilov V P. Extreme oxidation states of americium[J]. *Radiochem*, 2013, 55(3): 261-263.
- [14] Zachariasen W H. Crystal radii of the heavy elements[J]. *Phys Rev*, 1948, 73(9): 1104-1105.
- [15] Runde W H, Mincher B J. Higher oxidation states of americium; preparation, characterization and use for separations[J]. *Chem Rev*, 2011, 111(9): 5723-5741.
- [16] Mincher B J, Law J D, Goff G S, et al. Higher americium oxidation state research roadmap, FCRD-MRWF-2016-000251[R]. US; U. S. Department of Energy, Material Recovery and Waste Form Development Campaign, 2015.
- [17] Burns J D, Moyer B A. Group hexavalent actinide separations; a new approach to used nuclear fuel recycling[J]. *Inorg Chem*, 2016, 55(17): 8913-8919.
- [18] Richards J M, Sudowe R. Separation of americium in high oxidation states from curium utilizing sodium bismuthate[J]. *Anal Chem*, 2016, 88(9): 4605-4608.
- [19] Dares C J, Lapidés A M, Mincher B J, et al. Electrochemical oxidation of  $^{243}\text{Am}(\text{III})$  in nitric acid by a terpyridyl-derivatized electrode[J]. *Science*, 2015, 350(6261): 652-655.
- [20] Mason G W, Hills C, Boimeier A F, et al. Separation of americium and curium, US3743696A [P/OL]. 1973-07-03.
- [21] Mincher B J, Schmitt N C, Schuetz B K, et al. Recent advances in f-element separations based on a new method for the production of pentavalent americium in acidic solution[J]. *RSC Adv*, 2015, 5(34): 27205-27210.
- [22] Kazi Z, Guérin N, Christl M, et al. Effective separation of  $\text{Am}(\text{III})$  and  $\text{Cm}(\text{III})$  using a DGA resin via the selective oxidation of  $\text{Am}(\text{III})$  to  $\text{Am}(\text{V})$ [J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2019, 321(1): 227-233.
- [23] Burns J D, Shehee T C, Clearfield A, et al. Separation of americium from curium by oxidation and ion exchange[J]. *Anal Chem*, 2012, 84(16): 6930-6932.
- [24] Usuda S, Yamanishi K, Mimura H, et al. Separation of Am and Cm by using TODGA and DOODA-(C8) adsorbents with hydrophilic ligand-nitric acid solution[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2014, 303(2): 1351-1355.
- [25] Modolo G, Wilden A, Daniels H, et al. Development and demonstration of a new SANEX partitioning process for selective actinide ( $\text{III}$ )/lanthanide ( $\text{III}$ ) separation using a mixture of  $\text{CyMe}_4\text{BTBP}$  and TODGA[J]. *Radiochim Acta*, 2013, 101(3): 155-162.
- [26] Sasaki Y, Tsubata Y, Kitatsuji Y, et al. Novel extractant, NTA amide, and its combination with TEDGA for mutual separation of Am/Cm/Ln[J].

- Solv Extra Ion Exch, 2014, 32(2): 179-188.
- [27] Gujar R B, Ansari S A, Mohapatra P K, et al. Solid phase extraction of Am(III) and Cm(III) from acidic feeds using tetraethyl diglycolamide (TEDGA) in ionic liquid[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2015, 309: 819-825.
- [28] Chapron S, Marie C, Arrachart G, et al. New insight into the americium/curium separation by solvent extraction using diglycolamides[J]. Solv Extra Ion Exch, 2015, 33(3): 236-248.
- [29] Lan J H, Wu Q Y, Wang C Z, et al. Influence of complexing species on the extraction of trivalent actinides from lanthanides with CyMe<sub>4</sub>-BTBP: a theoretical study[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2018, 318(3): 1453-1463.
- [30] Afsar A, Edwards A C, Geist A, et al. Effective separation of Am(III) from Cm(III) using modified BTPhen ligands[J]. Heterocycles, 2017, 95(1): 575-586.
- [31] Wagner C, Müllich U, Geist A, et al. Selective extraction of Am(III) from PUREX raffinate: the AmSel system[J]. Solv Extra Ion Exch, 2015, 34(2): 103-113.
- [32] Lewis F W, Harwood L M, Hudson M J, et al. BTBPs versus BTPhens: some reasons for their differences in properties concerning the partitioning of minor actinides and the advantages of BTPhens[J]. Inorg Chem, 2013, 52(9): 4993-5005.
- [33] Kaufholz P, Modolo G, Wilden A, et al. Solvent extraction and fluorescence spectroscopic investigation of the selective Am(III) complexation with TS-BTPhen[J]. Solv Extra Ion Exch, 2016, 34(2): 126-140.
- [34] Afsar A, Harwood L M, Hudson M J, et al. Effective separation of the actinides Am(III) and Cm(III) by electronic modulation of bis-(1,2,4-triazin-3-yl) phenanthrolines[J]. Chem Commun, 2015, 51(27): 5860-5863.
- [35] Lewis F W, Harwood L M, Hudson M J, et al. Separation of the minor actinides americium(III) and curium(III) by hydrophobic and hydrophilic BTPhen ligands: exploiting differences in their rates of extraction and effective separations at equilibrium[J]. Solv Extra Ion Exch, 2018, 36(2): 115-135.
- [36] Distler P, Stamberg K, John J, et al. Modelling of the Am(III)-Cm(III) kinetic separation effect observed during metal ion extraction by bis-(1,2,4)-triazine ligands[J]. Sep Sci Technol, 2017, 53(2): 277-285.
- [37] Št'astná K, John J, Šebesta F, et al. Separation of curium from americium using composite sorbents and complexing agent solutions[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2014, 304(1): 349-355.
- [38] Wagner C, Müllich U, Panak P J, et al. AmSel, a new system for extracting only americium from PUREX raffinate[C]. Proceedings of the Sustainable Nuclear Energy Conference, Manchester, UK, April 9-11, 2014.
- [39] 吴宇轩, 刘宁, 丁颂东. 用于镧系分离和三价镧系/镧系分离的水溶性配体[J]. 化学进展, 2014, 26(10): 1655-1664.
- [40] Sasaki Y, Tsubata Y, Kitatsuji Y, et al. Novel soft-hard donor ligand, NTAamide, for mutual separation of trivalent actinoids and lanthanoids[J]. Chem Lett, 2013, 42(1): 91-92.
- [41] Suzuki H, Tsubata Y, Kurosawa T, et al. Highly practical and simple ligand for separation of Am(III) and Eu(III) from highly acidic media[J]. Anal Sci, 2016, 32: 477-479.
- [42] Suzuki H T Y, Matsumura T. High-performance alkyl diamide amine and water-soluble diamide ligand for separating of Am(III) from Cm(III)[J]. Anal Sci, 2017, 33: 239-242.
- [43] Suzuki H, Tsubata Y, Kurosawa T, et al. Continuous extraction and separation of Am(III) and Cm(III) using a highly practical diamide amine extractant[J]. J Nucl Sci Technol, 2017, 54(11): 1163-1167.
- [44] Kaneko M, Suzuki H, Matsumura T. Theoretical elucidation of Am(III)/Cm(III) separation mechanism with diamide-type ligands using relativistic density functional theory calculation[J]. Inorg Chem, 2018, 57(23): 14513-14523.
- [45] Huang P W, Wang C Z, Wu Q Y, et al. Understanding Am<sup>3+</sup>/Cm<sup>3+</sup> separation with H<sub>4</sub>TPAEN and its hydrophilic derivatives: a quantum chemical study[J]. Phys Chem Chem Phys, 2018, 20(20): 14031-14039.
- [46] Kong X H, Wu Q Y, Wang C Z, et al. Insight into the extraction mechanism of americium(III) over europium(III) with pyridylpyrazole: a relativistic quantum chemistry study[J]. J Phys Chem A, 2018, 122(18): 4499-4507.
- [47] Chatterton N, Bretonniere Y, Pecaut J, et al. An efficient design for the rigid assembly of four bidentate chromophores in water-stable highly lumines-

- cent lanthanide complexes[J]. *Angew Chem Int Edit*, 2005, 44(46): 7595-7598.
- [48] Gracia S, Arrachart G, Marie C, et al. Separation of Am(III) by solvent extraction using water-soluble H<sub>4</sub>TPAEN derivatives[J]. *Tetrahedron*, 2015, 71(33): 5321-5336.
- [49] Marie C, Kaufholz P, Vanel V, et al. Development of a selective americium separation process using H<sub>4</sub>TPAEN as water-soluble stripping agent[J]. *Solv Extra Ion Exch*, 2019, 37(5): 313-327.
- [50] Boubals N, Wagner C, Dumas T, et al. Complexation of actinide(III) and lanthanide(III) with H<sub>4</sub>TPAEN for a separation of americium from curium and lanthanides[J]. *Inorg Chem*, 2017, 56(14): 7861-7869.
- [51] Jensen M P, Chiarizia R, Shkrob I A, et al. Aqueous complexes for efficient size-based separation of americium from curium[J]. *Inorg Chem*, 2014, 53(12): 6003-6012.
- [52] Kikunaga H, Yoshimura T, Kuribayashi T, et al. Separation of Am(III), Cm(III), and Cf(III) using capillary electrophoresis[J]. *Proceedings in Radiochemistry*, 2011, 1(1): 167-171.
- [53] Banik N L, Lützenkirchen K, Malmbeck R, et al. A method for the mg scale separation of curium(III) from americium(III) by HPLC using a SCX column[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2019, 321(3): 841-849.
- [54] Hanson K, Albrecht-Schmitt T E, Salpage S. Photochemical separations and compositions; WO 2019/018735 A1[P/OL]. 2019-01-24. <https://patents.google.com/patent/WO2019018735A1/en>.
- [55] Nuclear Energy Agency. State of the art report on the progress of nuclear fuel cycle chemistry, NEA No. 7267[R]. OECD, Nuclear Energy Agency, 2018.
- [56] Modolo G, Wilden A, Geist A, et al. A review of the demonstration of innovative solvent extraction processes for the recovery of trivalent minor actinides from PUREX raffinate[J]. *Radiochim Acta*, 2012, 100(8-9): 715-725.
- [57] Modolo G, Kluxen P, Geist A. Demonstration of the LUCA process for the separation of americium(III) from curium(III), californium(III), and lanthanides(III) in acidic solution using a synergistic mixture of bis(chlorophenyl)dithiophosphinic acid and tris(2-ethylhexyl) phosphate [J]. *Radiochim Acta*, 2010, 98(4): 193-201.
- [58] Bollesteros M J, Calor J N, Costenoble S, et al. Implementation of americium separation from a PUREX raffinate[J]. *Procedia Chem*, 2012, 7: 178-183.
- [59] Vanel V, Bollesteros M J, Marie C, et al. Consolidation of the EXAm process; towards the reprocessing of a concentrated PUREX raffinate[J]. *Procedia Chem*, 2016, 21: 190-197.
- [60] 蒋俭, 张巧莲, 李志, 等. 镅、镅同三乙四胺六乙酸的络合物稳定常数的测定[J]. *核化学与放射化学*, 1985, 7(2): 112-115.
- [61] 杨裕生, 卢加春. 镅(III)、镅(III)、镅(III)和铈(III)与2-羟基-2,4-二甲基戊酸络合物稳定常数[J]. *核化学与放射化学*, 1989, 11(2): 73-77.
- [62] 杨裕生, 李晓忠, 丁玉珍, 等. 三价镅-镅与镅-铈分离因数的关联及吡啶-2,6-二羧酸的配合物稳定常数的测定[J]. *核化学与放射化学*, 1995, 17(1): 13-18.
- [63] 杨裕生, 卢加春. 三价镅、镅同  $\alpha$ -羟基羧酸的络合及其与镅、铈的相似性[J]. *核化学与放射化学*, 1991, 13(2): 65-70.
- [64] 陈励权, 辛文达, 杨宏秀, 等. 加压离子交换排代法提取镅、镅、铈的研究[J]. *原子能科学技术*, 1983, 17(5): 571-579.
- [65] 陈耀中, 吴克明, 谈炳美. 甲醇-硝酸-阴离子交换树脂体系中用高压离子交换色层法分离镅和镅[J]. *核化学与放射化学*, 1982, 4(3): 177-181.
- [66] 张力争, 汪瑞珍. 季铵盐萃取分离镅、镅[J]. *原子能科学技术*, 1983, 17(2): 145-149.
- [67] 梁俊福, 李旗. 二(2,4,4-三甲基戊基)-2-二硫代磷酸萃取分离 Am 和 Cm 的研究[J]. *核化学与放射化学*, 2005, 27(4): 220-224.
- [68] 朱荣保, 杨留成, 徐颖璞, 等. 几种核物理探测器在高压离子交换分离镅、镅流程流线分析中的应用[J]. *原子能科学技术*, 1977, 11(4): 315-326.
- [69] Wu K M, Jiang F S, Wang R Z, et al. Separation of curium-242 from irradiated americium-241 targets[C]. *Proceedings of the ACS Symposium Series*, American Chemical Society, Washington DC, 1981.