

# 含磷类萃取剂萃取性能及辐射稳定性的研究进展

郭琪琪<sup>1</sup>, 陈怡志<sup>1</sup>, 蒋德祥<sup>2</sup>, 张 鹏<sup>1</sup>, 何 辉<sup>2</sup>, 叶国安<sup>2</sup>, 林铭章<sup>1,\*</sup>

1. 中国科学技术大学 核科学技术学院, 安徽 合肥 230026;

2. 中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

**摘要:** 目前乏燃料后处理技术的研究特别是溶剂萃取方面, 即利用含萃取剂的有机稀释剂萃取分离水溶液中的放射性核素, 受到广泛关注。本文对近十多年来乏燃料后处理(溶剂萃取)中含磷类萃取剂特别是中性磷类萃取剂的萃取性能及辐射稳定性等进行了综述与讨论。对于中性磷类萃取剂而言, 萃取性能及辐射稳定性受自身结构、稀释剂类型等其他因素的影响, 萃取剂中 P—O 键数目的减少会提升萃取性能, 烷基链长度的增加或支链(如甲基、乙基及苯基)的引入均能提高辐射稳定性。此外, 采用离子液体作为稀释剂可以减小有机相的辐解。因此, 研究含磷类萃取剂结构与萃取性能及辐射稳定性的关系, 不仅有利于筛选出适用于乏燃料后处理过程的萃取剂, 对于选择兼具优异萃取性能和辐射稳定性的结构从而指导新型含磷类萃取剂的合成同样具有重要意义。

**关键词:** 含磷类萃取剂; 溶剂萃取; 辐射化学; 辐射稳定性

**中图分类号:** TL241.1; O615.11 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2024)01-0020-17

**doi:** 10.7538/hhx.2023.YX.2022050

## Extraction Performance and Radiation Stability of Phosphorus-Containing Extractants

GUO Qi-qi<sup>1</sup>, CHEN Yi-zhi<sup>1</sup>, JIANG De-xiang<sup>2</sup>, ZHANG Peng<sup>1</sup>,  
HE Hui<sup>2</sup>, YE Guo-an<sup>2</sup>, LIN Ming-zhang<sup>1,\*</sup>

1. School of Nuclear Science and Technology, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;

2. China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(26), Beijing 102413, China

**Abstract:** At present, the research on spent fuel reprocessing technology, especially the research on solvent extraction technology has been paid more and more attention. The radio-nuclides in aqueous solution were extracted with organic diluent containing extractant. This paper aims to review and discuss the extraction performance and radiation stability of phosphorus-containing extractants, especially neutral phosphorus extractants, used in spent fuel reprocessing(solvent extraction) in the past decade. For neutral phosphine extractants, the extraction performance and radiation stability are affected by other factors such as its own structure, diluent type, etc. The decrease of the number of P—O bonds in the extractant would improve the extraction performance. The increase of alkyl chain length or the intro-

收稿日期: 2022-07-19; 修订日期: 2022-12-05

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(No. 22276180; U2241289)

\* 通信联系人: 林铭章

duction of branched chain(such as methyl, ethyl and phenyl) can improve the radiation stability. In addition, the organic phase with ionic liquid as diluent can reduce the irradiation of the organic phase. Therefore, the study of the relationship between the structure of phosphorus-containing extractants and their extraction performance and radiation stability are conducive to select the extractant suitable for spent fuel reprocessing. It is also of great significance to select the structure with excellent extraction performance and radiation stability to guide the synthesis of new phosphorus-containing extractants.

**Key words:** phosphorus-containing extractants; solvent extraction; radiation chemistry; radiation stability

核能是一种清洁、高效的能源,具有环境影响小、资源消耗少等优点,在国际上得到了广泛应用<sup>[1]</sup>,2020年我国累计发电量为66 824.4亿千瓦时,其中核能发电总量约为3 309.7亿千瓦时,占比接近5%,已经成为我国能源结构中的重要组成部分。随着核电行业的快速发展,在带来经济效益的同时也产生了大量的乏燃料,我国每年产生的乏燃料超过1 000吨,乏燃料累计总量约1万吨,到2030年将达到2~2.5万吨。目前,乏燃料的处理方式主要为以下两种:(1)开式燃料循环,也被称为一次性通过长期处置,将乏燃料进行永久深地质存储;(2)闭式燃料循环,即将乏燃料中未被充分利用的部分分离提取,重新加入反应堆中进行利用,而对剩余的其它放射性核素进行处置<sup>[2-3]</sup>。我国目前采取的是闭式燃料循环政策,即对乏燃料进行后处理,回收铀、钚,并通过再循环加以利用,以提高核燃料的利用率,减少放射性废物的体积。

乏燃料的后处理工艺一般分为两种:湿法工艺和干法工艺。干法后处理技术经过了几十年的发展,在历史上人们曾经提出过多种后处理流程,目前使用较多的研究方法是熔盐电解精制、氧化物电沉积、氟化挥发、熔盐萃取<sup>[4]</sup>。湿法后处理工艺以PUREX流程为基础,随着核电技术的不断发展,该技术被改进并应用于处理动力堆乏燃料。PUREX流程是以磷酸三丁酯(TBP)为萃取剂从乏燃料中回收铀、钚的一种化工过程<sup>[5]</sup>,TBP对铀、钚和裂变产物的萃取能力的差异是其有效分离的基础。在实际应用中,乏燃料中包含大量的放射性核素,会使得乏燃料具有长期的放射毒性,同时溶液中的放射性也会使得有机相中的萃取剂发生直接辐解,或者和稀释剂的辐解产物反应导致间接辐解从而影响萃取效率,因此,在乏燃料后处理过程中,萃取剂的萃取性能和辐射稳定性需要深入研究。

目前工业中主要采用的萃取剂的种类众多,但最为常见的有如下几类:含磷类萃取剂、含氧类萃取剂、胺类萃取剂、螯合型萃取剂以及冠醚类及其它新型萃取剂。其中含氧类萃取剂对铜系元素的萃取性能较差;胺类萃取剂在脂肪烃稀释剂中很容易形成第三相及乳化现象,给实际分离工作带来许多不利;螯合型萃取剂萃取后反萃相对较为困难,所以在实际的后处理中很少应用。含磷类萃取剂是较为常用的一种,在乏燃料后处理中主要用于萃取铜系元素<sup>[6-9]</sup>,常见的含磷类萃取剂主要包括中性、酸性膦类及双配位型萃取剂。针对放射性物质的萃取体系来说,为减少放射性核素的含量,要求萃取剂能够在碱洗、酸洗后可循环复用,这就使得酸性膦类萃取剂和碱性胺类萃取剂不如中性膦类萃取剂。中性膦类萃取剂通常是指正磷酸分子中的三个羟基全部为烷基酯或烷基取代的化合物,其通式表示为 $G_3PO$ ,其中基团G代表烷基R—、烷氧基RO—或是芳香基,目前核燃料后处理工业中使用的TBP就属于这类。中性膦类萃取剂一般对铜系元素具有较高的萃取选择性和一定的化学及辐射稳定性,因此关于这类萃取剂的研究得到了广泛关注。关于乏燃料后处理溶剂萃取体系中萃取剂的萃取性能和辐射稳定性的问题,已经有大量总结<sup>[10-15]</sup>,本文将主要针对近十多年来乏燃料后处理(溶剂萃取)方面含磷类萃取剂特别是中性膦类萃取剂的萃取性能及辐射稳定性等进行综述与讨论,旨在总结不同结构的含磷类萃取剂的萃取性能及辐射稳定性的特征,为挑选出较TBP更适合作为乏燃料后处理溶剂萃取方面的萃取剂,也为新型含磷类萃取剂的合成路径提供指导意见。

以下主要通过对不同结构的含磷类萃取剂进行分类,分别阐述各类萃取剂的萃取性能及辐射稳定性。

## 1 中性膦类萃取剂

根据中性膦类萃取剂含 P—O 键数目不同,可分为三烷基酯类、二烷基酯类、一烷基酯类、三烷基氧化膦类。以下分别阐述不同类别萃取剂的萃取性能及辐射稳定性。

### 1.1 三烷基酯类

三烷基酯类萃取剂是指正磷酸分子中的三个羟基全部为烷基酯取代的化合物,如 TBP、磷酸三仲丁酯(TsBP)、磷酸三异戊酯(TiAP),其化学结构示于图 1。

#### 1) TBP

自二战曼哈顿计划以来,TBP 一直用于从硝酸盐溶液中分离钍、铀和钚。Alibrahim 等<sup>[16]</sup>用

体积分数 20% TBP/正十二烷(*n*-DD)萃取体系从硝酸介质中萃取 U(VI),并研究了不同种类的稀释剂和硝酸浓度对 U(VI)萃取分配比( $D_U$ )的影响,实验结果列于表 1。当萃取体系选用介电常数较低的稀释剂(如正己烷、*n*-DD)时,TBP 对 U(VI)的分配比较高;而当萃取体系选用介电常数较高的稀释剂(如四氯化碳和氯仿)时会降低 TBP 对 U(VI)的分配比。这种差异可能是由于萃取剂和稀释剂之间相互作用导致的,因此选择介电常数较低的稀释剂有利于 U(VI)的萃取。当萃取体系在不同硝酸浓度下萃取时,随着硝酸浓度增加,U(VI)萃取分配比随之增加。此外,铀酰离子与 TBP 形成的萃合物的红外光谱表明,铀酰离子与 TBP 的螯合是双齿的,结构为  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP$ 。

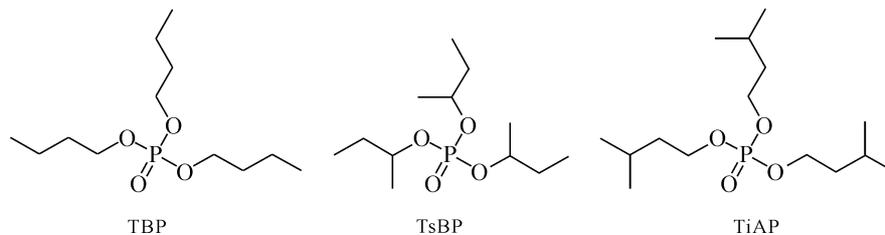


图 1 三烷基酯类萃取剂(TBP、TsBP、TiAP)的化学结构

Fig. 1 Chemical structure of three trialkyl ester extractant(TBP, TsBP, TiAP)

表 1 不同稀释剂对铀质量浓度分别为 15、25、35、45、55 g/dm<sup>3</sup> 的 3 mol/L 硝酸溶液中铀萃取分配比  $D_{U1}$ 、 $D_{U2}$ 、 $D_{U3}$ 、 $D_{U4}$ 、 $D_{U5}$  的影响<sup>[16]</sup>

Table 1 Influence of the nature of the diluent on uranium extraction distribution  $D_{U1}$ ,  $D_{U2}$ ,  $D_{U3}$ ,  $D_{U4}$  and  $D_{U5}$  from 3 mol/L nitric acid solutions containing increasing uranium mass concentration of 15, 25, 35, 45 and 55 g/dm<sup>3</sup>, respectively<sup>[16]</sup>

稀释剂	介电常数/(F·m <sup>-1</sup> )	$D_{U1}$	$D_{U2}$	$D_{U3}$	$D_{U4}$	$D_{U5}$
氯仿	4.90	3.21	2.83	2.31	1.84	1.24
四氯化碳	2.24	7.22	6.74	5.68	4.37	3.91
正十二烷	2.01	12.89	8.33	7.35	7.29	5.41
正己烷	1.89	11.93	7.39	6.96	6.87	5.19

在 PUREX 流程中,TBP 萃取体系会因为受到很强的辐照及化学试剂的作用发生辐射和化学降解,导致萃取剂直接辐解或与稀释剂和水溶液发生反应而间接辐解,从而产生一系列的辐解产物,这些辐解产物对溶剂的萃取性能会产生一定的影响。TBP 的主要辐解产物包括磷酸二丁酯(DBP)、磷酸一丁酯(MBP)、磷酸、氢气、甲烷、烷烃及高分子聚合物等。目前对 TBP 辐射稳定性的研究主要依赖于低传能线密度(LET)辐照和电

子加速器,对于高 LET 值条件下的辐解也很值得研究。Pearson 等<sup>[17]</sup>分别在高 LET 辐射环境下( $^{10}B(n, \alpha)^7Li$ )和低 LET 辐射条件下( $^{137}Cs$ )对 1 mol/L TBP/*n*-DD 体系进行了辐照实验,测得了  $G(-TBP)$ 及  $G(DBP)$ 值( $G$ 为辐射化学产额),结果表明,在低 LET 辐射条件下的  $G(DBP)$ 几乎是高 LET 辐射条件下  $G(DBP)$ 的 4 倍,而低 LET 辐射条件下的  $G(-TBP)$ 几乎是高 LET 辐射条件下  $G(-TBP)$ 的 3 倍。由于  $\alpha$ 射线与  $\gamma$ 射线的性

质不同,  $\alpha$  射线射程短, 属于高 LET 辐射, 而  $\gamma$  射线射程短, 属于低 LET 辐射, 对 TBP 的辐解影响更小。这使得利用  $\alpha$  射线辐照 TBP 时产生的分子种类的产量更高, 但自由基的产量较低。这表明  $\alpha$  射线比  $\gamma$  射线对 TBP 的辐解影响更小。

Gao 等<sup>[18]</sup> 采用溶解在有机溶剂中的  $^{238}\text{Pu}$  作为  $\alpha$  辐射源, 研究了体积分数为 30% 的 TBP 在 *n*-DD 中的  $\alpha$  辐射分解。通过经洗涤后有机相  $\text{Pu}^{4+}$  的滞留量来表征有机相辐解的程度,  $\text{Pu}^{4+}$  的滞留量越大表示有机相辐解程度越强, 并且探究了吸收剂量、硝酸浓度、竞争离子(如  $\text{Zr}^{4+}$ ) 等其他因素对有机相辐解的影响。结果表明, 随着溶液吸收剂量从 100 kGy 增加到 1 000 kGy,  $\text{Pu}^{4+}$  的滞留量线性增加。当吸收剂量一定、 $\text{HNO}_3$  浓度从 1 mol/L 增加至 5 mol/L 时,  $\text{Pu}^{4+}$  的滞留率仅为 4%~6%, 根据辐解机理  $e_{\text{aq}}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}^*$  可知, 有机相的辐解程度与  $\text{H}^*$  的产量有关,  $\text{H}^*$  的产量越高, 有机相辐解得越多。由于吸收剂量一定, 因此  $e_{\text{aq}}^-$  的量是一定的,  $\text{HNO}_3$  浓度从 1 mol/L 增加至 5 mol/L 时,  $\text{Pu}^{4+}$  的滞留率仅在 4%~6% 范围内变化, 这说明  $\text{HNO}_3$  浓度在 1~5 mol/L 时,  $\text{H}^+$  的量对于  $e_{\text{aq}}^-$  的量而言均过量, 因此产生的  $\text{H}^*$  的量只取决于  $e_{\text{aq}}^-$  的量, 基本没有变化。即有机相辐解程度与  $\text{HNO}_3$  浓度无关。此外,  $\text{Zr}^{4+}$  会与  $\text{Pu}^{4+}$  竞争辐解产物而形成萃合物; 当  $\text{Zr}^{4+}$  被引入萃取体系时, TBP 的辐射分解速率会加快。

## 2) TsBP

Thorex 流程中一般采用 TBP 作为萃取剂对钍铀燃料进行后处理。尽管 TBP 有很多优点, 但是仍存在一些不足, 例如 TBP 在萃取较高浓度的  $\text{Th}(\text{IV})$  时, 容易达到饱和而导致第三相的形成(“第三相”的形成是在非极性介质中由于反胶束的极性核相互吸引而产生的一种聚集现象), 而在后处理过程中铜系元素的溶剂萃取的一个主要问题是在水-有机界面的第三相形成, 由此会影响 U-Th 产品纯度及 TBP 的再次利用。21 世纪初 Suresh 等<sup>[19]</sup> 采用间歇式平衡法和逆流法研究了 TBP 和其异构体 TsBP 在  $\text{U}(\text{VI})/\text{Th}(\text{IV})$  分离中的应用。结果表明, TsBP 可用于  $\text{U}(\text{VI})/\text{Th}(\text{IV})$  分离, 且分级数较少,  $\text{U}(\text{VI})$  对  $\text{Th}(\text{IV})$  的分离因子  $\text{SF}_{\text{U/Th}}$  达到  $2.5 \times 10^4$ 。因此, TsBP 是一种很有前途的 U/Th 分离萃取剂, 可用于处理辐照后  $^{232}\text{Th}$  回收  $^{233}\text{U}$ , 也可用于处理某些含钍铀矿石。

Chandrasekar 等<sup>[20]</sup> 通过萃取实验研究了 TBP、TsBP 从  $\text{Th}(\text{IV})$  基质中分离  $\text{U}(\text{VI})$  的行为, 并探究了萃取剂的浓度及酸度对其的影响, 最后利用密度泛函理论(DFT)计算解释了萃取机理。实验结果表明,  $\text{U}(\text{VI})$ 、 $\text{Th}(\text{IV})$  和  $\text{H}^+$  的分配比随萃取剂浓度的增加而增加, 分离因子随着萃取剂浓度的增加而降低, 这是由于萃取剂分子的可用性越高,  $\text{U}(\text{VI})$  的选择性越差。在 3 mol/L  $\text{HNO}_3$  条件下, 3% (体积分数) TsBP/*n*-DD 的  $\text{SF}_{\text{U/Th}}$  为 877, 约是 3% (体积分数) TBP 的  $\text{SF}_{\text{U/Th}}$  的 8 倍, 这可以归因于 TsBP 中甲基支链的存在提升了  $\text{P}=\text{O}$  键上 O 原子的碱性。对于给定的萃取剂浓度,  $\text{SF}_{\text{U/Th}}$  随着  $\text{HNO}_3$  浓度的增加而降低。例如, 在 3 mol/L  $\text{HNO}_3$  条件下, 3% TsBP/*n*-DD 的  $\text{SF}_{\text{U/Th}}$  为 877; 在 5 mol/L  $\text{HNO}_3$  条件下,  $\text{SF}_{\text{U/Th}}$  为 522。此外, 通过 DFT 计算优化了萃合物的几何结构(图 2)并给出了配位反应的结合自由能及形变能(表 2)。理论计算表明, 萃合物  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}]$ 、 $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TsBP}]$  的结合自由能近乎相同;  $[\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 3\text{TsBP}]$  的结合自由能为  $-14.51 \text{ kcal/mol}$  ( $1 \text{ kcal} = 4.186 \text{ kJ}$ ), 高于  $[\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 3\text{TBP}]$ 。由于结合自由能越高, 形成的萃合物分子间作用力强, 即 TsBP 比 TBP 更倾向于与  $\text{Th}(\text{IV})$  结合。形变能是指配体在形成萃合物时形变的量度, 更高的形变能表明配体为了适应其在萃合物中的空间环境从而改变了其松弛的几何结构。对于两种金属硝酸盐, 与 TBP 相比, 金属与 TsBP 形成的萃合物具有更大的形变能, 这是由于 TsBP 中甲基支链的存在, 导致了更大的空间应变。此外,  $\text{Th}(\text{IV})$  的萃合物比  $\text{U}(\text{VI})$  的萃合物具有更大的形变能, 这是因为 Th 中心周围有三个配体参与配位, 而不是两个配体被结合到  $\text{UO}_2^{2+}$  上。对于给定的金属-配体配合物, 相对于配体的松弛几何结构, 较大的形变能表示配体不易与特定金属离子配位。结合自由能和形变能的结果表明, 在  $\text{Th}(\text{IV})$  存在下, TsBP 对  $\text{U}(\text{VI})$  的亲合力更强。

与它的同分异构体 TBP 和 TiBP 相比, TsBP 更不容易形成第三相。为了更好地利用 TsBP 进行 U/Th 分离, 研究 TsBP 对  $\text{Th}(\text{IV})$  的萃取行为是十分必要的。Chandrasekar 等<sup>[21]</sup> 研究了 1.1 mol/L TsBP/*n*-DD/1 mol/L  $\text{HNO}_3$  体系中  $\text{Th}(\text{IV})$  和  $\text{HNO}_3$  在两相区和三相区的分布, 同时也探究了在该体系中有有机相密度随  $\text{Th}(\text{IV})$  浓

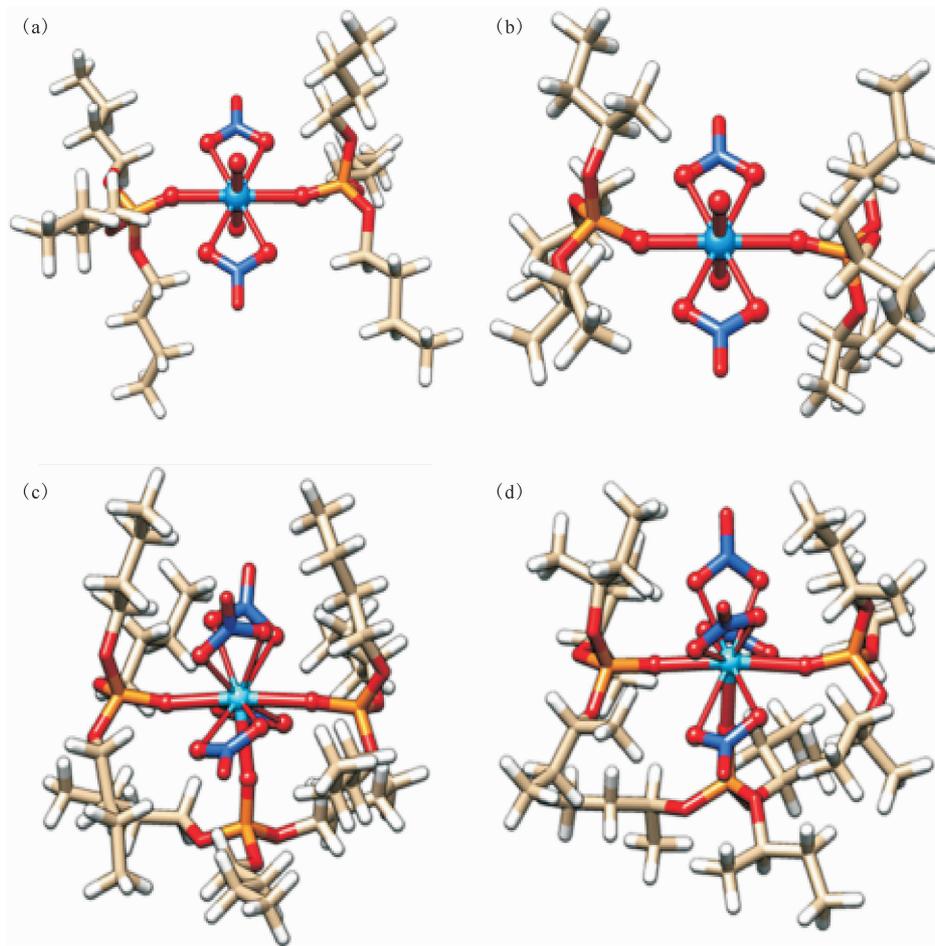


图2 萃合物  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$ (a)、 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TsBP}$ (b)、 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 3\text{TBP}$ (c)和  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 3\text{TsBP}$ (d)的结构<sup>[20]</sup>

Fig. 2 Optimized geometries of  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$ (a),  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TsBP}$ (b),  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 3\text{TBP}$ (c) and  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 3\text{TsBP}$ (d) complexes<sup>[20]</sup>

度的变化规律。研究表明有机相的密度与Th(IV)的浓度有线性关系,将其绘制成标准曲线,即可通过有机相的密度合理估计钍的浓度。

表2 通过M06-2X计算的U(VI)、Th(IV)与TBP/TsBP形成萃合物的结合自由能及形变能<sup>[20]</sup>

Table 2 Binding free energies and deformation energy per ligand for TBP/TsBP in U(VI) and Th(IV) complexes calculated using M06-2X<sup>[20]</sup>

萃合物	结合自由能/ (kcal · mol <sup>-1</sup> )	形变能/ (kcal · mol <sup>-1</sup> )
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$	-11.67	0.75
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TsBP}$	-10.71	4.75
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 3\text{TBP}$	-35.75	6.00
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 3\text{TsBP}$	-14.51	12.50

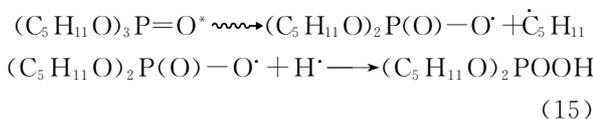
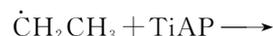
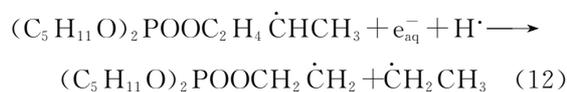
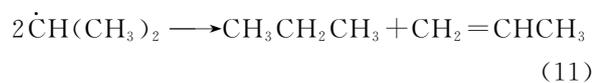
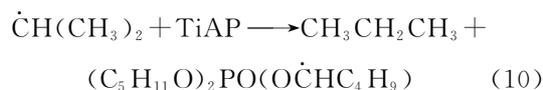
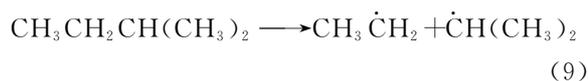
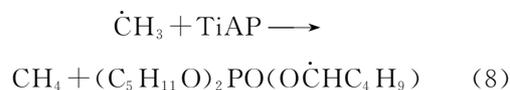
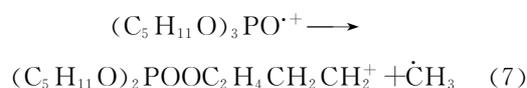
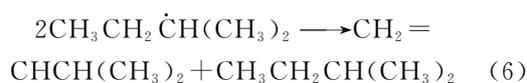
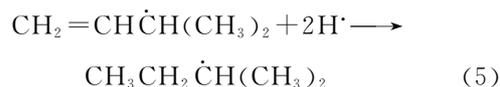
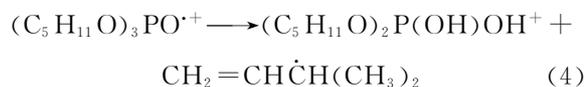
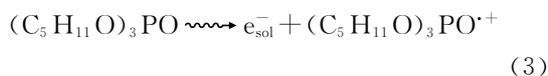
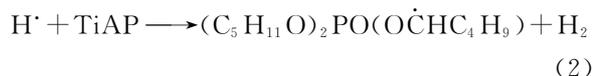
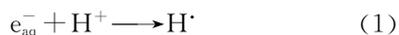
盛怀禹等<sup>[22]</sup>对TsBP的辐射稳定性进行了研究,实验测得,在750 kGy吸收剂量下得到辐射产额  $G(-\text{TsBP}) < G(-\text{TBP})$ ,即说明TsBP的辐射稳定性优于TBP,这是由于TsBP在TBP的 $\alpha$ 碳位置引入了一个甲基,支链的引入会使得TsBP的辐射稳定性有所增加。

### 3) TiAP

TiAP已经被认为是一种很有前途的乏燃料后处理萃取剂,特别是应用于快堆乏燃料后处理。与TBP相比,它具有优良的萃取特性、不容易形成第三相、溶解度低等特点<sup>[23-25]</sup>。Sen等<sup>[26]</sup>将TiAP溶解在离子液体1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([BMIM]PF<sub>6</sub>)和1-己基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([HMIM]PF<sub>6</sub>)中萃取U(VI),探究了酸度、离子液体种类和温度对U(VI)分配比的影响。结果表明,U(VI)分配比随着酸度的增加而增加,随着

离子液体阳离子烷基链长度的增加而减小,这可能是由于金属-萃取剂形成的中性萃合物更容易溶于烷基链较短的离子液体。此外,在离子液体 [HMIM]PF<sub>6</sub> 中,对于体积分数为 30% 的 TiAP,随着温度的升高,对 U(VI) 分配比略有降低。然而,对于体积分数为 50% 的 TiAP,对 U(VI) 分配比随温度升高而增大。当 TiAP 体积分数为 30% 时,萃取过程为放热过程,当 TiAP 体积分数为 50% 时,萃取过程为吸热过程。这是因为将金属离子从水相萃取到有机相包括以下步骤:首先,去除水相中水合金属离子周围的水分子,以便萃取剂能够接近金属离子,这一步骤需要能量去克服金属离子与水分子的相互作用,故该过程焓变为正。其次,金属离子与萃取剂的配位本质上是放热的,因为金属-萃取剂萃合物比单个萃取剂或单个金属离子均更稳定,故该过程焓变为负值。最后一步是在有机相中溶解配合物,这一过程既可以释放能量,也可以吸收能量,所有这些步骤的焓变总和即为萃取焓( $\Delta H_{\text{tot}}$ )。因此,随着有机相中 TiAP 含量的增加,离子液体含量的减少,金属-萃取剂形成的萃合物在有机相中越易溶解,这使得萃取焓值为正。

Sreenivasulu 等<sup>[27]</sup>研究了 TiAP/*n*-DD 萃取体系在  $\gamma$  射线下的辐解。将萃取剂或萃取剂/*n*-DD 在 HNO<sub>3</sub> 的存在下辐照,测量了辐照前后有机相的物理化学性质,如密度、黏度和表面张力。通过测量 U(VI) 和 Pu(IV) 在辐照下萃取行为的变化来确定萃取剂辐射分解程度。辐照后 TiAP 样品的密度无显著变化,黏度增加,表面张力降低。U(VI) 和 Pu(IV) 的分配比随吸收剂量的增加而增加,在吸收剂量为 1 000 kGy 时, TiAP 对 U(VI) 和 Pu(IV) 均有较好的萃取性能,但 Sreenivasulu 等<sup>[27]</sup>没有对 TiAP 辐解过程进行详细的定性和定量研究。而 Li 等<sup>[28]</sup>研究了 TiAP 的辐射稳定性,利用高效液相色谱法对 TiAP 的辐射分解产物进行了定性和定量分析,结果表明, TiAP 辐照过程中会产生 H<sub>2</sub> 和部分气态和液态烃类,随着吸收剂量的增加,辐射分解程度增大,且辐解产物的含量会随着吸收剂量的增加而增加,但随着 HNO<sub>3</sub> 预平衡浓度的增加,辐射分解程度会减小, HNO<sub>3</sub> 在一定程度上抑制了萃取剂的辐解,并在此基础上得出了 TiAP 可能的辐射分解机理(如式(1—15))。



## 1.2 二烷基酯类

二烷基酯类萃取剂是指正磷酸分子中的两个羟基为烷基酯取代、一个羟基被烷基取代的化合物,如丁基磷酸二丁酯(DBBP)、戊基磷酸二戊酯(DAAP)、甲基磷酸二(1-甲庚)酯(DMHMP),其化学结构示于图 3。

### 1) DBBP

从镧系元素中分离 Am 和 Cm 的工艺包括 DIAMEX、TRUEX、CTH/DIDPA、SETFICS 和 TALSPEAK,但不同工艺的萃取条件差异很大,利用 Am 的高氧化态来完成 Am/镧系元素或 Am/Cm

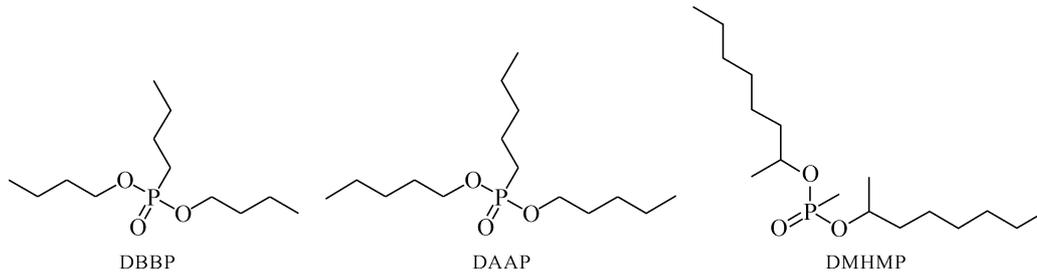


图3 二烷基酯类萃取剂(DBBP、DAAP、DMHMP)的化学结构

Fig. 3 Chemical structure of three dialkyl ester extractant(DBBP, DAAP, DMHMP)

分离引起了更多的关注。在酸性溶液中,Am(V)和Am(VI)是最主要存在的价态,尽管在溶剂萃取分离过程中维持高氧化态存在一定的难度,但已有人证明利用体积分数30% TBP/*n*-DD萃取Am(VI)是可行的<sup>[29]</sup>。在此研究基础上,科研人员开始探索用于萃取Am(VI)的其他中性膦类萃取剂。Martin等<sup>[30]</sup>尝试使用DBBP从HNO<sub>3</sub>溶液中萃取Am(VI),研究表明,在2 mol/L HNO<sub>3</sub>条件下,0.1 mol/L DBBP对Am(VI)的分配比为0.002 6,这比使用0.1 mol/L TBP作为萃取剂萃取Am(VI)时的分配比高了一个数量级。因此提高萃取剂分子的碱性,即减少P—O键的数量可以显著提高萃取性能。

### 2) DAAP

在过去特别是在20世纪50年代末和60年代末,科研人员为了寻找TBP的替代品做出了很多努力。首先的选择是在相关的含磷类化合物中寻找,即磷酸酯类萃取剂。与磷酸三丁酯和磷酸三戊酯这类三烷基酯类萃取剂相比,二烷基酯类萃取剂(如DAAP)存在许多优点,它的密度、黏度比TBP更小,且相分离时间更短,因此DAAP具有更好的流体动力学和相分离特性,更适合工厂规模的应用。此外,DAAP在HNO<sub>3</sub>溶液中萃

取金属离子的行为与TBP相似,但DAAP对U(VI)的分配比较TBP更高。在3~8 mol/L HNO<sub>3</sub>浓度范围内,DAAP对U(VI)的萃取性能没有明显变化,即高酸度不会影响DAAP对U(VI)的萃取,这表明DAAP这类二烷基酯类萃取剂比三烷基酯类萃取剂更具优势<sup>[31]</sup>。

### 3) DMHMP

近年来,DMHMP因其在水相中溶解度比TBP低、密度低等物理特性而逐渐引起广泛关注,而且DMHMP不容易形成第三相,可以很好实现有机相与水相的分离。与此同时,DMHMP还具有优良的萃取性能,对U(VI)的分配比可达100以上<sup>[32-33]</sup>。Li等<sup>[34]</sup>提出了以DMHMP为萃取剂从辐照后的Th中回收U的萃取工艺,通过萃取实验对DMHMP浓度、原料中HNO<sub>3</sub>浓度等工艺参数进行了系统优化,然后利用间歇多级逆流萃取模拟实验对该工艺进行了验证和测试,并与以TBP为萃取剂的U萃取工艺主要技术参数进行比较(如表3所示)。研究发现,以DMHMP为萃取剂的U萃取工艺,U的回收率可以达到99%,铀钍分离因子达到 $1.37 \times 10^6$ ,比TBP具有明显优势,有望用于钍基燃料堆的后处理。

表3 以TBP/DMHMP为萃取剂的U萃取工艺主要技术参数比较

Table 3 Comparison of main technical parameters of U extraction process with TBP/DMHMP as extractant

主要技术参数	Oak Ridge National Lab. (ORNL) <sup>[35]</sup>	Bhabha Atomic Research Centre(BARC) <sup>[34]</sup>	Li等 <sup>[34]</sup>
萃取剂浓度	0.054 mol/L TBP/煤油	0.072 mol/L TBP/煤油	0.09 mol/L DMHMP/ <i>n</i> -DD
料液酸度	0.88 mol/L HNO <sub>3</sub> , 0.4 mol/L Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	4 mol/L HNO <sub>3</sub> , 0.03 mol/L HF, 0.1 mol/L Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	3.01 mol/L HNO <sub>3</sub>
洗涤液	1.0 mol/L Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	4.0 mol/L HNO <sub>3</sub>	2.0 mol/L HNO <sub>3</sub>
浓度比 C <sub>Th</sub> /C <sub>U</sub> (料液)	1 258.6	800	100.3
U回收率	99.5%	98%	99.99%
分离因子	$1.26 \times 10^5$	$5.3 \times 10^5$	$1.37 \times 10^6$

Xiao 等<sup>[35]</sup>研究了在  $\text{HNO}_3$  介质中以煤油为稀释剂、DMHMP 萃取  $\text{Np(VI)}$  的行为,并且探究了 DMHMP 浓度、 $\text{HNO}_3$  浓度和温度对萃取行为的影响。实验表明,DMHMP 的浓度从 0.028 mol/L 增加至 0.286 mol/L 时, $\text{Np(VI)}$  的分配比随之增大。随着  $\text{HNO}_3$  浓度从 0.3 mol/L 增加至 10 mol/L 时, $\text{Np(VI)}$  的分配比呈现先增大后减小的趋势。这可能归因于  $\text{HNO}_3$  的盐析效应,首先,随着酸度的增加,萃取反应中的硝酸盐含量增加后, $\text{HNO}_3$  会与  $\text{Np(VI)}$  竞争,导致分配比降低。与 TBP 相比,DMHMP 在萃取过程中随  $\text{HNO}_3$  浓度的变化趋势相似,在相同酸度下尤其是高酸度下,DMHMP 对  $\text{Np(VI)}$  的分配比高于 TBP 的,这可能是由于甲基的给电子效应和  $\alpha$ -碳原子上烷基取代引起的空间位阻效应。此外,随着温度升高  $\text{Np(VI)}$  的分配比反而下降,根据范特霍夫方程计算的萃取反应焓变值  $\Delta H$  为  $(-22.2 \pm 2.3) \text{ kJ/mol}$ ,这表示  $\text{Np(VI)}$  的萃取过程是放热的,适当降低温度有利于萃取反应的进行。

Li 等<sup>[36]</sup>采用气相色谱和离子色谱对 DMHMP 的辐解产物进行了定性和定量分析,所有的辐解产物,包括氢气、气/液态烃和酸性的辐解产物的含量,均随着预平衡  $\text{HNO}_3$  浓度的增加而减少,随着吸收剂量的增加而增加。此外,对 DMHMP 辐解机理也进行了研究,还讨论了萃取剂结构对萃取剂辐解产物及辐射稳定性的影响,辐解产物的产生主要是由于 C—H、C—O、C—P 和 C—C 键的断裂,烷基链长度的增加和支链的引入可以提高辐射稳定性,如相应的三烷基磷酸盐的辐射稳定性排序为:丁基 > 丙基 > 乙基 > 甲基,相应的异构体的辐射稳定性排序为:仲烷基 > 异烷基 > 正烷基。同时,苯基的引入也可以提高辐射

稳定性,不同种类含磷萃取剂的辐射稳定性顺序:苯基磷酸盐 > 甲基磷酸盐 > 烷基磷酸盐。

### 1.3 三烷基氧化膦类

三烷基氧化膦类萃取剂是指正磷酸分子中的三个羟基均为烷基取代的化合物,如三辛基氧化膦(TOPO)、三烷基氧化膦(TRPO)、甲基膦酸二(1-甲庚)酯(DMHMP),其化学结构示于图 4。

#### 1) TOPO

在所研究的三烷基氧化膦类萃取剂中,TOPO 是较具代表性的一种,这类萃取剂在低酸度下对三价 f 区元素具有良好的萃取性能<sup>[37-38]</sup>。Sengupta 等<sup>[39]</sup>通过实验和理论计算研究了  $N, N, N', N'$ -四辛基-3-氧戊二酰胺(TODGA)、正辛基苯基- $N, N$ -二异丁胺基甲酰基甲基氧化膦(CMPO)、 $N, N'$ -二甲- $N, N'$ -二丁基-十四烷基丙二酰胺(DMDBTDMA)和 TOPO 在  $n$ -DD 中对  $\text{Eu(III)}$  的萃取行为。结果表明,在 1 mol/L  $\text{HNO}_3$  中,萃取效率排序为  $\text{TOPO} > \text{CMPO} > \text{TODGA} > \text{DMDBTDMA}$ 。从自由能分析,在气相或溶液中,对  $\text{Eu(III)}$  的选择性依次为  $\text{TOPO} > \text{CMPO} > \text{TODGA} > \text{DMDBTDMA}$ ,该趋势与在 1 mol/L  $\text{HNO}_3$  中对  $\text{Eu(III)}$  的萃取分配比排序相似。

痕量金属杂质分析是核燃料和相关材料化学质量控制的主要步骤之一<sup>[40-41]</sup>,杂质含量超出规范限值不仅会改变燃料材料的总体中子利用率,还会影响其冶金性能。电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)是一种多元素分析技术,可用于核材料中的痕量金属分析<sup>[42-43]</sup>。Sengupta 等<sup>[44]</sup>通过 ICP-AES 测定了 TBP、TOPO 和  $N, N$ -二己基辛酰胺(DHOA)萃取前后  $\text{Th(IV)}$  基质中的痕量金属成分。通过 TBP、TOPO 和 DHOA 萃取及反萃  $\text{Th(IV)}$  的实验,计算得到金属离子萃取过

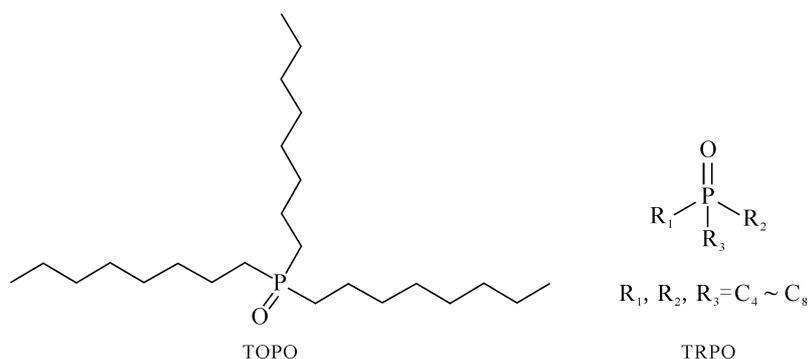


图 4 三烷基氧化膦类萃取剂(TOPO、TRPO)的化学结构

Fig. 4 Chemical structure of trialkyl phosphine oxide extractants(TOPO, TRPO)

程的热力学常数。最后,将该萃取体系应用于钍基质中金属(Ag、Al、B、Ba、Bi、Ca、Cr、Cu、Cd、Co、Fe、Ga、In、K、Mn、Mg、Na、Ni、Pb、Sr、Zn、La、Ce、Pr、Gd、Dy、Lu)的痕量测定。实验结果表明:在3~4 mol/L HNO<sub>3</sub>浓度范围内,三种萃取剂对Th(IV)的分配比排序为:TOPO > TBP > DHOA,这是因为TOPO结构中三个正辛基直接连接到P原子上,+I效应(诱导效应)增加了P的电子密度,从而也提高了O的电子密度。与其他两种配体相比,TOPO中P=O键上的O原子给电子能力最强。分析萃合物的性质可知,这三种萃取剂均为2个配体分子与1个Th(IV)离子结合。所有的萃取过程均具有良好的热力学特征,TBP、TOPO和DHOA与Th(IV)反应前后吉布斯自由能的变化值( $\Delta G$ )分别为-6.84、-8.50、-0.34 kJ/mol。此外,草酸等强配位剂可以从含有DHOA和TBP相中定量反萃取Th,对于TOPO,由于Th与TOPO形成的萃合物较稳定,需要多级萃取才能够定量反萃取Th。

Du等<sup>[45]</sup>以二甲苯酮(Bp)为探针,通过测量烯酮基的辐射化学产额值,利用脉冲辐解研究了TOPO/环己烷和TBP/环己烷体系辐解过程中的能量传递机理。研究发现,激发态的环己烷与TBP或TOPO之间存在能量转移过程,较TBP而言,TOPO与激发态的环己烷之间转移的能量更大。TOPO因其分子结构会加速辐解,即长烷基链和P—C键(P原子和长烷基链之间直接连接)增加了分子的“有效相互作用半径”,这使得TOPO与激发态的环己烷之间的能量转移更容易,所以TOPO比TBP更容易受到辐解的影响。

## 2) TRPO

过去已经有人研究了TRPO类萃取剂萃取铀系元素和镧系元素的性能,这些萃取剂与磷酸三烷基酯(如TBP)的不同之处在于烷基链直接与P原子相连,而不是通过P—O单键中的O原子与烷基结合。

Wang等<sup>[46]</sup>研究了从高放废液中使用TRPO萃取铀系元素的行为,利用微型离心接触器组以逆流模式对实际高放废液进行热实验。以30%(体积分数,下同)TRPO/煤油作萃取剂,高放废液稀释2.7倍后进样,其中HNO<sub>3</sub>浓度为1.08 mol/L。热实验结果表明,TRPO可以将超铀元素(TRU)和<sup>99</sup>Tc从高放废液中有效萃取分离出来。

以TRPO作为萃取剂、煤油为稀释剂的TRPO

流程是我国自主发展的一种高放废液分离流程<sup>[47-48]</sup>,该流程可将高放废液中剩余的铀系元素尤其是次铀系元素进行有效分离,但是乏燃料中的大部分Ru经PUREX流程处理后会进入高放废液,Ru的存在对TRPO流程存在一定的影响。因此,深入了解TRPO流程中Ru的萃取行为对于实际应用有重要意义。章燕等<sup>[49]</sup>研究了TRPO对HNO<sub>3</sub>介质中Ru的萃取行为。实验中使用TRPO为萃取剂、煤油为稀释剂,模拟了在高放废液中Ru的萃取实验,重点探究了HNO<sub>3</sub>浓度、萃取剂浓度、亚硝酸盐浓度等因素对萃取Ru的影响。另外,还研究了HNO<sub>3</sub>浓度等因素对Ru反萃过程的影响。结果表明,由于Ru在水相和有机相中存在着复杂的种态分布和转化平衡,热力学和动力学作用相互影响,使得TRPO对Ru的萃取行为以及有机相中Ru的反萃行为均十分复杂。在低酸性条件下,Ru容易被TRPO萃取,且萃取到有机相的Ru不易被反萃,但反萃率随酸度增加而增加。因此,可以在TRPO流程萃取-反萃工艺中调整合适的酸度(如较高酸度萃取、较低酸度反萃),以强化对Ru的去污。随着TRPO浓度的增加,Ru的分配比逐渐增大。很显然,TRPO浓度增大,可以与更多的Ru配位并形成萃合物,使得对Ru的萃取增加。此外,水相中亚硝酸盐的存在可以促进Ru的萃取,表明TRPO对含有亚硝酸根的Ru配合物具有较强的萃取能力,实际应用中可尽量避免采用亚硝酸盐作为调价试剂,以此减少TRPO溶剂对Ru的萃取。模拟高放废液萃取实验表明,料液浓缩倍数越高,酸度越高,体系对Ru的萃取越弱,利于对Ru的去污。

郑华铃等<sup>[50]</sup>研究了 $\gamma$ 射线辐照前后TRPO的密度、黏度、折光率等方面的变化,并利用红外光谱研究了辐照前后TRPO的结构。结果表明,密度、黏度、折光率随吸收剂量上升而增大,其中黏度变化较大,密度和折光率变化较小。在吸收剂量为10 kGy时,黏度增大了1.8%,密度增大了0.4%,而折光率没有变化,即使吸收剂量为1 000 kGy时,密度也只变化了1%,折光率只变化了约0.2%。在红外光谱中能够观察到聚合物、烷基磷酸、亚硝基化合物、硝基化合物、羰基化合物这些辐解产物的特定基团相应的峰。 $G(-TRPO)$ 小于 $G(-TBP)$ ,这可以证明TRPO比TBP辐射稳定性好,可以用于处理高放废液和某些超铀靶件。

Zhang 等<sup>[51]</sup>对 30% TRPO/煤油萃取体系进行了辐照,并且讨论了影响 Pu 滞留的因素。实验结果表明,30% TRPO/煤油-HNO<sub>3</sub> 萃取体系在超过 2 000 kGy 的吸收剂量下,会产生少量的辐解导致 Pu 滞留,辐解产物对 Pu 的滞留量随吸收剂量的增加而增加。在 5 000 kGy 的吸收剂量下,用 0.6 mol/L 草酸反萃取 5 次后,仍有 40% 左右的 Pu 滞留在有机相中。TRPO 的酸性辐解产物,如烷基膦酸和二烷基膦酸,没有与 Pu 形成配合物,对 Pu 的滞留没有影响;与 Pu 复合的高分子量(500~900 g/mol)的辐解产物是导致 Pu 滞留的主要因素。

中性膦类萃取剂一般对铜系元素具有较高的萃取选择性和良好的化学及辐射稳定性,因此关于这类萃取剂的研究得到了众多关注。上述中性膦类萃取剂由于自身结构不同,萃取性能及辐射稳定性各有差异。对于中性膦类萃取剂而言,P=O 键是与金属离子反应的活性中心。此外,三烷基酯类、二烷基酯类、一烷基酯类、三烷基氧化膦类萃取剂中含 P—O 键数目依次增加,随着 RO—基被 R—取代,P=O 官能团上电子云密度

增大,萃取能力递增,但是萃取选择性有所下降。由于三烷基氧化膦类中的 TRPO 对铜系元素具有优异的萃取能力,我国发展了以 TRPO/煤油体系的 TRPO 流程应用于高放废液分离,可将高放废液中剩余的铜系元素尤其是次铜系元素进行有效分离。尽管该流程存在不易反萃的缺点,但是 TRPO 具有较高的萃取性能及较好的辐射稳定性,所以 TRPO 流程被认为是最有应用前景的流程之一。此外,中性膦类萃取剂的辐解产物的产生主要是由于 C—H、C—O、C—P 和 C—C 键的断裂,烷基链长度的增加或支链的引入均可以提高辐射稳定性。除此之外,含磷类萃取剂还包括酸性膦类及双配位型萃取剂,以下简要介绍关于酸性膦类萃取剂及双配位膦类萃取剂的相关研究。

## 2 酸性膦类萃取剂

酸性膦类萃取剂是指正磷酸分子中一个或两个羟基被酯化或被烷基取代后的化合物。常见的有二(2-乙基己基)磷酸(D2EHPA)、二异癸基磷酸(DIDPA),其化学结构示于图 5。

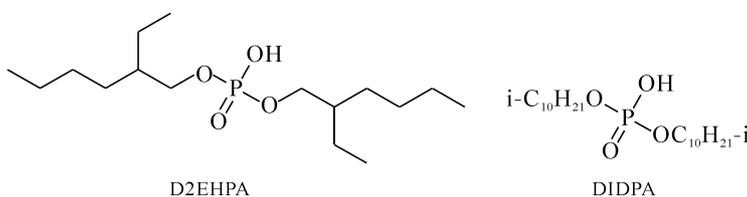


图 5 酸性膦类萃取剂(D2EHPA、DIDPA)的化学结构

Fig. 5 Chemical structure of acid phosphine extractants(D2EHPA, DIDPA)

### 2.1 D2EHPA

核燃料循环后端最困难的任务之一是铜系元素和镧系元素的分离,这是由于高放废液中的三价铜系元素和镧系元素的物理和化学性质非常相似。近年来,用含磷类萃取剂从水溶液中分离三价铜系元素和镧系元素的 TALSPEAK 工艺是这类应用中最有前途的技术之一<sup>[52-53]</sup>。科研人员已经开发并报道了许多用于分离镧系元素和铜系元素的酸性萃取剂<sup>[54-56]</sup>,如 D2EHPA 和二乙醇酸(HDEHDGA)等酸性萃取剂。TALSPEAK 工艺本质上是利用 D2EHPA 和水配位剂二乙基三胺五乙酸(DTPA)对镧系和铜系元素的配位能力不同而进行有效分离。Rout 等<sup>[57]</sup>研究了在离子液体 1-辛基-3-甲基咪唑双(三氟甲烷磺酰)亚胺(omimNTf<sub>2</sub>)中

D2EHPA 和 HDEHDGA 对<sup>(152+154)</sup>Eu(III)和<sup>241</sup>Am(III)的萃取行为。结果表明,这些萃取剂在离子液体中,可以从含有不同组分的水溶液中萃取出 Am(III)和 Eu(III)。在 pH=3 的条件下,DTPA、D2EHPA 浓度为 0.005 mol/L 时,分离因子 SF<sub>Eu(III)/Am(III)</sub> 可以达到 35。利用萃取剂在离子液体相和 DTPA 在水相的配位能力差异,优化了有效分离三价铜系元素和镧系元素所需的条件。

Wagner 等<sup>[58]</sup>测得二(2-乙基己基)磷酸(HDEHP)辐解生成单(2-乙基己基)磷酸(H2MEHP)、磷酸、氢气的 G 值分别为 0.12、0.25、0.24 μmol/J。Kuzin 等<sup>[59]</sup>测得 HDEHP 在苯稀释剂中辐解生成 H2MEHP、磷酸、氢气的 G 值分别为 0.17、0.05、0.20 μmol/J。Vladimirova 等<sup>[60]</sup>报道了

体积分数为 20% HDEHP 在石蜡烃稀释剂中与 3 mol/L HNO<sub>3</sub> 接触时,受到  $\gamma$  射线辐照后生成 H<sub>2</sub>MEHP、磷酸、氢气的  $G$  值分别为 0.14、0.01、0.28  $\mu\text{mol}/\text{J}$ ,而受到 <sup>238</sup>Pu 辐照后辐解生成 H<sub>2</sub>MEHP、磷酸、氢气的  $G$  值分别为 0.21、0.01、0.22  $\mu\text{mol}/\text{J}$ 。所以使用苯作为稀释剂可以提高 HDEHP 的辐射稳定性,而石蜡烃作为稀释剂会降低 HDEHP 的辐射稳定性。

## 2.2 DIDPA

DIDPA 主要用于从乏燃料后处理产生的高放废液中分离锕系元素<sup>[61-62]</sup>。Morita 等<sup>[63]</sup>研究了 DIDPA 在 HNO<sub>3</sub> 介质中萃取 Np(V) 的行为,探究了 HNO<sub>3</sub>、DIDPA 浓度对 Np(V) 萃取的影响。实验证明,当 HNO<sub>3</sub> 浓度达到 2 mol/L 时,即在较低的 HNO<sub>3</sub> 浓度下,Np(V) 的萃取速率更快。DIDPA 对 Np(V) 的萃取率与 DIDPA 浓度的平方成正比。Shirahashi 等<sup>[64]</sup>研究了使用 DIDPA 作为萃取剂从 HLLW 中萃取过渡金属 Mo 和 Zr 的行为,实验结果表明:当水相中 Mo 的初始浓度为 0.069 mol/L 时,Mo 的分配比随 HNO<sub>3</sub> 浓度的增加而减小;HNO<sub>3</sub> 浓度增加至 2 mol/L 时,Mo 的分配比达到最小值;HNO<sub>3</sub> 浓度从 2 mol/L 增加至 8 mol/L 时,Mo 的分配比随之增大;这是因为 Mo 的萃取过程与 DIDPA 释放质子和 Mo 与 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 形成离子对有关,但二者之间存在竞争。Biswas 等<sup>[65]</sup>研究了在不同的实验条件下 DIDPA 从 HNO<sub>3</sub> 介质中萃取 U(VI) 的行为,探究了 HNO<sub>3</sub> 浓度、温度及反萃剂种类等因素对萃取性能的影响。实验结果表明,HNO<sub>3</sub> 浓度小于 3 mol/L 时,DIDPA 对 U(VI) 的分配比随 HNO<sub>3</sub> 浓度增加而降低,HNO<sub>3</sub> 浓度从 3 mol/L 增加至 8 mol/L 时,对 U(VI) 的分配比也逐渐增大,这是因为在低酸度条件下萃取是通过阳离子交换进行的,而高酸度条件下萃取则是通过溶剂化作用进行的。随着温度升高,DIDPA 对 U(VI) 的分配比降低,这表明该实验中的萃取过程是放热过程。此外,利用不同的反萃剂对 U(VI) 进行反萃,反萃能力的排序为:4 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> > 5% (质量分数) (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> > 8 mol/L HCl > 8 mol/L HNO<sub>3</sub> > H<sub>2</sub>O。

## 3 双配位膦类萃取剂

近年来,国际上针对从高放废液中提取锕系元素发展了一些新的萃取流程,如美国阿贡实验室 20 世纪 80 年代初开发的 TRUEX 流程,该流

程是以 0.2 mol/L CMPO 作为主要萃取剂,0.2 mol/L 正十二烷作为稀释剂以及 1.2 mol/L TBP 作为相位调节剂,既改善了有机相稳定性,又可以减少第三相的形成。

功能化离子液体(TSIL)在其阳离子<sup>[66]</sup>或阴离子<sup>[67]</sup>中含有金属配合物,可用于替代常用的萃取剂,所以利用 TSIL 代替常用的萃取剂这一方法被认为是基于离子液体的金属萃取和分离策略的进一步发展<sup>[68]</sup>。Ternova 等<sup>[69]</sup>合成了一种新的基于 CMPO 的功能化离子液体 1-[3-[2-(辛基苯基磷酰基)乙酰胺]丙基]-3-甲基-1H-咪唑-3-二(三氟甲烷)磺酰胺(OctPh-CMPO-IL),并探究了其在 [C<sub>4</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N] 中对 U(VI)、Am(III) 和 Eu(III) 的萃取性能。研究表明:当 OctPh-CMPO-IL 体系中 CMPO 浓度为 0.013 mol/L、HClO<sub>4</sub> 的浓度为  $1.9 \times 10^{-5}$  mol/L 时,U(VI) 的分配比可达 1 000 左右。U(VI)、Am(III) 和 Eu(III) 的分配比均随着 HNO<sub>3</sub> 或 HClO<sub>4</sub> 浓度的增加而降低,但当 HNO<sub>3</sub> 或 HClO<sub>4</sub> 浓度达到 3 mol/L,酸度再继续增大时,U(VI) 的分配比也随之增大,Eu(III) 的分配比则趋于稳定;酸的种类对 U(VI) 和 Eu(III) 之间的分离因子有影响,用 HNO<sub>3</sub> 代替 HClO<sub>4</sub> 会导致 U(VI) 对 Eu(III) 的选择性下降。此外,金属离子是通过阳离子交换机制以溶剂化物 [(M(OctPh-CMPO-IL)<sub>x</sub>)<sup>a+</sup> 的形式完成萃取的,硝酸盐或高氯酸盐离子作为配合物的一部分,在萃取过程中不起直接作用。

Tabata 等<sup>[70]</sup>以氢氟碳化合物(1,1,1,2,3,4,5,5-十氟戊烷:HFC-43)为稀释剂,研究了 CMPO 在 HNO<sub>3</sub> 介质中对 Ln(III) 和 U(VI) 的萃取行为。结果表明,即使不以 TBP 作为相位调节剂的情况下,CMPO 在 HFCs 中仍有较好的溶解性,并且当 CMPO 浓度为 0.4 mol/L 且 HNO<sub>3</sub> 浓度小于 4 mol/L 时,不会形成第三相。在相对较高的酸浓度 ( $c(\text{HNO}_3) = 2.0 \text{ mol/L}$ ) 下,CMPO/HFC 体系中的分配比  $D_{\text{Eu(III)}}$  为 10,与传统 TRUEX 流程中 CMPO/TBP/*n*-DD 萃取体系的  $D_{\text{Eu(III)}}$  值相当,这意味着 CMPO/HFC-43 萃取体系具有从高放废液中萃取锕系元素的潜力。

Wang 等<sup>[71]</sup>使用相对论密度泛函理论计算研究了 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 和 NpO<sub>2</sub><sup>+</sup> 与 CMPO、二苯基-*N,N*-二异丁基氨基甲酰氧化膦(Ph<sub>2</sub>CMPO)(图 6)形成萃合物的平衡几何构型及成键性质。计算结果表明,对于摩尔比为 2:1(配体:金属)型萃合物,

$\text{UO}_2^{2+}$  和  $\text{NpO}_2^+$  主要与 CMPO 和  $\text{Ph}_2\text{CMPO}$  中的  $\text{P}=\text{O}$  键上的氧原子配位。此外,自然键轨道(NBO)分析表明金属和配体之间形成的键主要是离子键。根据配位反应的吉布斯自由能的变化(表4),可以看出较  $\text{NpO}_2^+$  而言,  $\text{UO}_2^{2+}$  与配体  $\text{L}$  ( $\text{L}=\text{CMPO}$ 、

$\text{Ph}_2\text{CMPO}$ ) 发生配位反应  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+} + 2\text{L} \rightarrow [\text{UO}_2\text{L}_2]^{2+} + 5\text{H}_2\text{O}$  时的  $\Delta G$  值更负,分别为  $-94.0$ 、 $-94.7$  kcal/mol,这证明 CMPO 和  $\text{Ph}_2\text{CMPO}$  对  $\text{UO}_2^{2+}$  的选择性均优于  $\text{NpO}_2^+$ ,为萃取实验结果提供了理论依据。

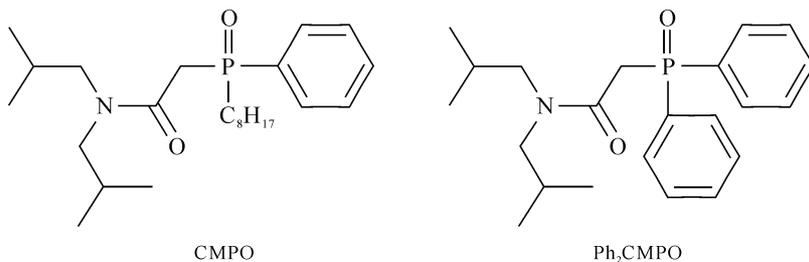


图6 萃取剂(CMPO、 $\text{Ph}_2\text{CMPO}$ )的化学结构<sup>[71]</sup>

Fig. 6 Chemical structure of extractants(CMPO,  $\text{Ph}_2\text{CMPO}$ )<sup>[71]</sup>

表4 通过 B3LYP 方法计算得到的气相(298.15 K, 0.1 MPa)中  $\text{UO}_2^{2+}$  和  $\text{NpO}_2^+$  与  $\text{L}$  ( $\text{L}=\text{CMPO}$ 、 $\text{Ph}_2\text{CMPO}$ ) (2:1 类型)发生配位反应的焓变( $\Delta H$ )、熵变( $\Delta S$ )和吉布斯自由能变( $\Delta G$ ) (kcal/mol)<sup>[71]</sup>

Table 4 Calculated changes in enthalpy, entropy, and Gibbs free energy(kcal/mol) for complexing reactions of  $\text{UO}_2^{2+}$  and  $\text{NpO}_2^+$  with  $\text{L}$  ( $\text{L}=\text{CMPO}$ ,  $\text{Ph}_2\text{CMPO}$ ) (2:1 type) in the gas phase (298.15 K, 0.1 MPa) obtained by the B3LYP method<sup>[71]</sup>

反应	$\Delta H$	$T\Delta H$	$\Delta G$
$[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+} + 2\text{L} \rightarrow [\text{UO}_2\text{L}_2]^{2+} + 5\text{H}_2\text{O}$	-70.0/-70.9	24.0/23.9	-94.0/-94.7
$[\text{NpO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^+ + 2\text{L} \rightarrow [\text{NpO}_2\text{L}_2]^+ + 5\text{H}_2\text{O}$	-10.1/-6.1	24.9/23.0	-35.4/-29.0
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2 + 2\text{L} \rightarrow \text{UO}_2\text{L}_2(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-13.4/-7.3	-6.1/-5.4	-7.4/-1.8
$[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^- + 2\text{L} \rightarrow \text{NpO}_2\text{L}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{NO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O}$	41.8/41.4	5.9/3.9	35.9/37.5
$\text{UO}_2\text{L}(\text{NO}_3)_2 + \text{L} \rightarrow \text{UO}_2\text{L}_2(\text{NO}_3)_2$	-19.8/-13.3	-13.7/-13.7	-6.1/0.4
$\text{NpO}_2\text{L}(\text{NO}_3)_2 + \text{L} \rightarrow \text{NpO}_2\text{L}_2(\text{NO}_3)_2$	-14.1/-12.8	-13.3/-14.4	-0.8/1.6

注:表中“/”前后数值分别指 CMPO 和  $\text{Ph}_2\text{CMPO}$  萃合物的相应结果

Groenewold 等<sup>[72]</sup>通过  $\alpha$  和  $\gamma$  射线辐照 CMPO/ $n$ -DD,利用电喷雾电离质谱(ESI-MS)方法,快速鉴定 CMPO 的辐解产物(图7)。对于  $\alpha$  和  $\gamma$  射线辐照而言,两种辐射源的线性能量转移(LET)有一定的差异,会导致 CMPO 辐解路径不同。 $\gamma$  射线(低 LET)有利于在入射光子留下的径迹中产生自由基,然后这些自由基会扩散到体系中与配体发生反应。相比之下, $\alpha$  射线(高 LET)会产生高浓度的局部自由基,这些自由基在扩散至整个萃取体系之前就相互反应了一部分,使得  $G(-\text{CMPO})$  的值比低 LET 时的  $G(-\text{CMPO})$  小。ESI-MS 光谱证明了  $\gamma$  射线辐照后  $\text{N}-\text{C}$  键和  $\text{P}-\text{C}$  键首先发生断键(图7的4,2处)。此外,研究发现,受到  $\alpha$  射线辐照后 CMPO 会与  $\text{H}_2\text{O}_2$  发生氧化还原反应,从而发生辐解。

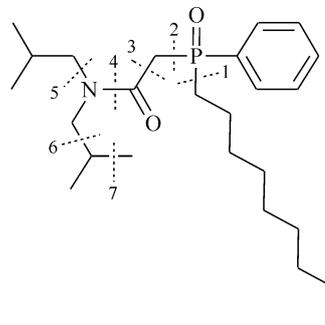


图7 CMPO 的辐解路径(数字表示辐照后断键位置)<sup>[72]</sup>

Fig. 7 Radiolysis pathway of CMPO (numbers indicate the position of broken bond after irradiation)<sup>[72]</sup>

Mincher 等<sup>[73]</sup>用  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$  射线辐照 CMPO,并分析辐照前后样品中 CMPO 浓度、辐解产物对 Am 萃取性能的影响。结果表明: $G(-\text{CMPO})$  取

决于辐照过程中有无  $\text{HNO}_3$  和  $\text{O}_2$ , 两者均能有效减少辐射分解,  $G$  值与  $\gamma$  射线剂量率及 CMPO 浓度无关。CMPO 浓度的变化不会影响对 Am 的萃取性能, 但是 CMPO 的辐解产物会有所影响, 酸性辐解产物如辛基苯基膦基乙酸(OPPAA)和辛基苯基磷酸(OPPA)的积累会导致 CMPO 对 Am 萃取效率下降。

Mincher 等<sup>[74]</sup> 还研究了  $\alpha$  射线辐照下 CMPO 的辐解过程, CMPO 辐射分解的  $G(-\text{CMPO}) = 0.05 \mu\text{mol}/\text{J}$ , 与之前报道<sup>[73]</sup> 的  $\gamma$  辐照时  $G(-\text{CMPO}) = 0.18 \mu\text{mol}/\text{J}$  相比, CMPO 在  $\alpha$  射线辐照下的  $G(-\text{CMPO})$  值非常低。吸收剂量在  $20 \sim 38 \text{ kGy}$  之间时, 通过 ESI-MS 可以检测到二异丁胺(DiBA)、 $N, N$ -二异丁基甲酰胺(DiBFA)、 $N, N$ -二异丁基甲酸(HO-DiBFA)和  $N, N$ -二甲基乙酰胺(DiBAA)等辐解产物(图 8)。在没有稀  $\text{HNO}_3$  水相的情况下, 随着吸收剂量的增加, CMPO 浓度略有降低, 而引入稀  $\text{HNO}_3$  水相后, 随着  $\text{HNO}_3$  浓度增加, CMPO 的辐解速率有所降低。此外, 溶解氧也为 CMPO 提供了保护, 从而降低  $\alpha$  射线对其辐解的影响, 这一点与  $\gamma$  辐照相同。

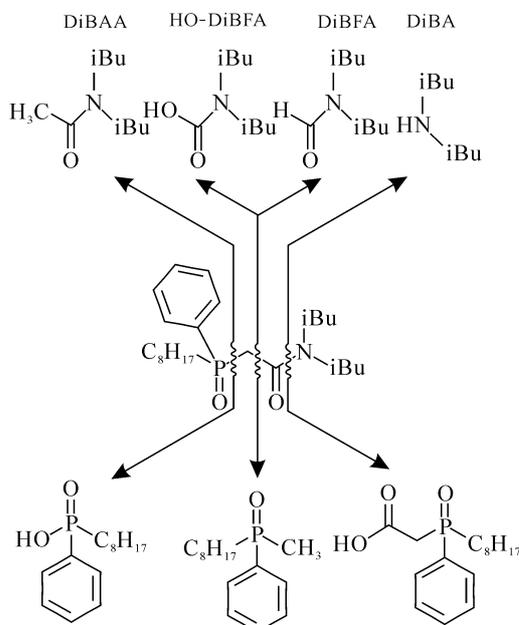


图 8 CMPO  $\alpha$  辐解的主要产物<sup>[74]</sup>

Fig. 8 Main  $\alpha$ -radiolytic decomposition products of CMPO<sup>[74]</sup>

#### 4 结论与展望

含磷类萃取剂具有萃取性能好、选择性高、水

溶性小及易反萃等优点, 广泛应用于湿法冶金、原子能工业及环境科学等领域, 尤其在金属萃取方面占有重要地位, 但是不同类型的含磷类萃取剂的萃取能力以及辐射稳定性会有所差异。这与萃取剂自身的结构、稀释剂、水相等因素有关。总结为以下几方面。

(1) 萃取剂的萃取能力和辐射稳定性均受到自身结构的影响。根据中性膦类萃取剂含 P—O 键数目不同, 可分为三烷基酯类、二烷基酯类、一烷基酯类、三烷基氧化膦类, 随着 RO—基被 R—取代, P=O 官能团上电子云密度增大, 萃取能力递增。中性膦类萃取剂的辐射分解产物, 包括氢气、气态、液态烃和酸性辐射分解产物, 辐解产物的产生主要是由于 C—H、C—O、C—P 和 C—C 键的断裂。烷基链长度的增加或支链的引入可以提高辐射稳定性, 如相应的三烷基磷酸盐的辐射稳定性排序为: 丁基 > 丙基 > 乙基 > 甲基, 相应的异构体的辐射稳定性排序为: 仲烷基 > 异烷基 > 正烷基。同时, 苯基的引入也可以提高萃取剂的辐射稳定性。

(2) 萃取剂的萃取能力受到稀释剂类型的影响。对 TBP 而言, 选取不同的稀释剂从  $\text{HNO}_3$  介质中萃取 U(VI), 随着稀释剂介电常数的降低,  $D_U$  逐渐增大。此外, 由于离子液体具有优良的物理化学性质, 如可以提供用于结合的粒子、低挥发性、高电导率、高极性以及对金属离子的溶解度较高, 所以可以将离子液体作为稀释剂使用。以 TiAP 为例, 离子液体的种类对 TiAP 从  $\text{HNO}_3$  介质中萃取 U(VI) 有一定的影响, 随着离子液体阳离子烷基链长度增加, U(VI) 的分配比有所减小。在后处理的实际应用中, 离子液体在辐照的  $\text{HNO}_3$  体系下会受到一定的保护作用, 这是十分有利的。

(3) 萃取剂的萃取性能受水相  $\text{HNO}_3$  浓度的影响较小, 如二烷基酯类 DAAP 萃取剂在  $3 \sim 8 \text{ mol}/\text{L}$  的  $\text{HNO}_3$  浓度下萃取 U(VI), 有机相中 U(VI) 的含量基本不变。但  $\text{HNO}_3$  浓度对萃取剂的辐射稳定性会有一定影响, 在同一吸收剂量下, 三烷基酯类 TiAP 萃取剂及二烷基酯类 DMHMP 萃取剂随着  $\text{HNO}_3$  浓度的增加, 辐射分解程度均会减小。对于双配位膦型萃取剂,  $\text{HNO}_3$  浓度越高, CMPO 的分解速率越低。此外, 溶解氧的存在为 CMPO 提供了保护, 从而降低  $\alpha$  辐照的影响, 这一点与  $\gamma$  辐照相同。因此, 增加  $\text{O}_2$  和  $\text{HNO}_3$

可以减少  $\alpha$  和  $\gamma$  辐照对 CMPO 的影响,原因可能在于  $O_2$  及  $HNO_3$  的辐照中间产物  $HNO_2$ 、 $NO_2^-$  和  $\cdot NO_3$  等会和稀释剂的中间产物反应,从而减小稀释剂对萃取剂的间接辐解作用。

含磷类萃取剂的强度和萃取能力取决于磷酰基的供体强度,而磷酰基的供体强度又受诱导作用、位阻作用和磷原子上的取代基性质的影响。含磷类萃取剂分子中的 P 原子的配位数较大,  $P=O$  键极性较强,这使得其空间位阻效应和电子效应均具有一定的可调性,从而可以通过设计不同结构的含磷类萃取剂满足不同金属离子的分离需求。一方面,在萃取剂结构中引入支链或者是苯基取代基,如在 TBP 的烷基链末位引入甲基取代基,即 TiAP,萃取剂的萃取能力和辐射稳定性均有所增加。因此,设计并合成具有新型结构的含磷类萃取剂,如不对称结构、引入环状取代基或在烷基链上增加卤素等取代基,可能会成为未来主要发展方向。另一方面,可以采用离子液体作为新型稀释剂,较传统稀释剂而言,离子液体具有不可燃性、非挥发性、良好的化学稳定性和热稳定性等特点,并且以离子液体为稀释剂的有机相辐射稳定性较好。此外,协同萃取作为溶剂萃取法的分支近些年也被广泛研究,协同萃取更容易生成稳定的萃合物从而提高萃取效率,也可以利用萃取剂之间的差异提高分离性能。

为了进一步深入理解含磷类萃取剂与金属离子的萃取机理,考虑到萃取剂种类繁多,单纯依靠实验手段设计并筛选高选择性萃取剂,实验周期长,费用昂贵;另外,  $Np$ 、 $Am$ 、 $Pu$  等核素通常具有强放射毒性,对实验平台的要求较高,开展实验研究具有一定的困难。此外,传统实验方法难以获得其分子的微观结构信息,限制了含磷类萃取剂的微观结构与萃取剂性质间关系的深入研究。因而,为了能够进一步研究含磷类萃取剂结构与性能的关系,需要寻求更为高效、精确的研究方法。与此同时,随着高性能计算技术的突飞猛进,铜系元素计算化学在基础研究及应用中的优势十分显著,逐步成为研究溶剂体系下铜系元素萃取行为和高效配体设计的有效辅助手段,可以为实验提供有效的理论依据及指导,避免实验的盲目性,降低实验成本。因此,利用 DFT 计算研究含磷类萃取剂及其萃合物的微观结构与性质,有利于总结出含磷类萃取剂的结构对萃取铜系元素的影响规

律,这对于指导开发新型高效中性磷类萃取剂具有重要意义。

#### 参考文献:

- [1] 肖雨生. 中国核电发展与乏燃料贮存及后处理的关系[J]. 电工技术, 2020(18): 24-25.
- [2] 刘海军, 陈晓丽. 国内外乏燃料后处理技术研究现状[J]. 节能技术, 2021, 39(4): 358-362.
- [3] 顾忠茂. 我国先进核燃料循环技术发展策略的一些思考[J]. 核化学与放射化学, 2006, 28(1): 1-10.
- [4] 林如山, 何辉, 唐洪彬, 等. 我国乏燃料干法后处理技术研究现状与发展[J]. 原子能科学技术, 2020, 54(S01): 115-125.
- [5] 张生栋, 严叔衡. 乏燃料后处理湿法工艺技术基础研究发展现状[J]. 核化学与放射化学, 2015, 37(5): 266-275.
- [6] Basualto C, Valenzuela F, Molina L, et al. Study of the solvent extraction of the lighter lanthanide metal ions by means of organophosphorus extractants[J]. J Chil Chem Soc, 2013, 58(2): 1785-1789.
- [7] Alyapyshev M Y, Babain V A, Ustynyuk Y A. Recovery of minor actinides from high-level wastes: modern trends[J]. Russ Chem Rev, 2016, 85(9): 943.
- [8] Chen X Y, Chen Q, Guo F L, et al. Extraction behaviors of rare earths in the mixed sulfur-phosphorus acid leaching solutions of scheelite[J]. Hydrometallurgy, 2018, 175: 326-332.
- [9] Veliscek-Carolan J. Separation of actinides from spent nuclear fuel: a review[J]. J Hazard, 2016, 318: 266-281.
- [10] Mincher B J, Modolo G, Mezyk S P. 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.
- [11] Mincher B J, Modolo G, Mezyk S P. 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.
- [12] Mincher B J, Modolo G, Mezyk S P. 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.
- [13] Nilsson M, Nash K L. A review of the development and operational characteristics of the TALSPEAK process[J]. Solvent Extr Ion Exc, 2007, 25(6): 665-701.

- [14] 汤嘉,翁汉钦,何辉,等. 乏燃料后处理中的辐射化学问题 II:水溶液和稀释剂的辐射分解[J]. 核化学与放射化学,2020,42(1):1-12.
- [15] 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.
- [16] Alibrahim M, Shlewit H. Solvent extraction of uranium(VI) by tributyl phosphate/dodecane from nitric acid medium[J]. Periodica Polytech Chem Eng, 2007, 51(2): 57-60.
- [17] Pearson J, Nilsson M. Radiolysis of tributyl phosphate by particles of high linear energy transfer[J]. Solvent Extr Ion Exc, 2014, 32(6): 584-600.
- [18] Gao Y, Zheng W F, Cao X M, et al. Studies on  $^{238}\text{Pu}$  induced alpha radiolysis of the solvent TBP[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2015, 303(1): 377-383.
- [19] Suresh A, Srinivasan T G, Vasudeva Rao P R, et al. U/Th separation by counter-current liquid-liquid extraction with tri-*sec* butyl phosphate by using an ejector mixer-settler[J]. Sep Sci Technol, 2005, 39(10): 2477-2496.
- [20] Chandrasekar A, Suresh A, Joshi M, et al. Highly selective separations of U(VI) from a Th(IV) matrix by branched butyl phosphates: insights from solvent extraction, chromatography and quantum chemical calculations[J]. Sep Purif Technol, 2019, 210: 182-194.
- [21] Chandrasekar A, Suresh A, Sivaraman N. Third phase formation in the extraction of  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  by tri-*sec*-butyl phosphate: a comparison with tri-*n*-butyl phosphate[J]. Radiochim Acta, 2017, 105(4): 321-328.
- [22] 盛怀禹,李方琳,向才立. 萃取剂的辐射稳定性研究 IV:磷酸三异丁酯和磷酸三仲丁酯辐解产物的研究[J]. 原子能科学技术,1965(8):692-698.
- [23] Suresh A, Srinivasan T G, Vasudeva Rao P R. The effect of the structure of trialkyl phosphates on their physicochemical properties and extraction behavior[J]. Solvent Extr Ion Exc, 2009, 27(2): 258-294.
- [24] Sreenivasulu B, Suresh A, Sivaraman N, et al. Co-extraction and co-stripping of U(VI) and Pu(IV) using tri-*iso*-amyl phosphate and tri-*n*-butyl phosphate in *n*-dodecane from nitric acid media under high loading conditions[J]. Radiochim Acta, 2016, 104(4): 227-237.
- [25] Rakesh K B, Suresh A, Vasudeva Rao P R. Extraction and stripping behaviour of tri-*iso*-amyl phosphate and tri-*n*-butyl phosphate in *n*-dodecane with U(VI) in nitric acid media[J]. Radiochim Acta, 2014, 102(7): 619-628.
- [26] Sen N, Saswani K, Singh K K, et al. Extraction of uranium(VI) by tri-*iso*-amyl phosphate (TiAP) in ionic liquids[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2017, 312(2): 255-262.
- [27] Sreenivasulu B, Suresh A, Rajeswari S, et al. Physicochemical properties and radiolytic degradation studies on tri-*iso*-amyl phosphate(TiAP)[J]. Radiochim Acta, 2017, 105(3): 249-261.
- [28] Li R F, Cao X J, Zhao H G, et al. Radiolysis products and degradation mechanism studies on tri-*iso*amyl phosphate (TiAP) [J]. Radiochim Acta, 2018, 106(3): 239-247.
- [29] Mincher B J, Martin L R, Schmitt N C. Tributylphosphate extraction behavior of bismuthate-oxidized americium[J]. Inorg Chem, 2008, 47(15): 6984-6989.
- [30] Martin L, Mincher B, Schmitt N. Extraction of americium(VI) by a neutral phosphonate ligand[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2009, 282(2): 523-526.
- [31] Brahmmananda Rao C V S, Srinivasan T G, Vasudeva Rao P R. Studies on the extraction of actinides by diamylamyl phosphonate[J]. Solvent Extr Ion Exc, 2007, 25(6): 771-789.
- [32] Tan M L, Huang C, Ding S D, et al. Highly efficient extraction separation of uranium(VI) and thorium(IV) from nitric acid solution with di(1-methyl-heptyl) methyl phosphonate[J]. Sep Purif Technol, 2015, 146: 192-198.
- [33] Li R F, Liu C X, Zhao H G, et al. Di-1-methyl heptyl methylphosphonate(DMHMP): a promising extractant in Th-based fuel reprocessing [J]. Sep Purif Technol, 2017, 173: 105-112.
- [34] Li R F, Zhao H G, Liu C X, et al. The recovery of uranium from irradiated thorium by extraction with di-1-methyl heptyl methylphosphonate(DMHMP)/*n*-dodecane[J]. Sep Purif Technol, 2017, 188: 219-227.
- [35] Xiao Z, Li F F, Wang Y L, et al. Extraction of neptunium(VI) from nitric acid solution with di(1-methyl-heptyl)methyl phosphonate[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2022, 331(2): 975-984.
- [36] Li R F, Cao X J, Zhao H G, et al. Radiolysis products and degradation mechanism studies on di-1-methyl heptyl methyl phosphonate[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2017, 314(3): 1715-1725.
- [37] Kumbhare L B, Prabhu D R, Mahajan G R. Devel-

- opment of the diamex process for treating PHWR high-level liquid waste[J]. Nucl Technol, 2002, 139(3): 253-262.
- [38] Zhu Y J, Jiao R Z. Chinese experience in the removal of actinides from highly active waste by trialkylphosphine-oxide extraction[J]. Nucl Technol, 1994, 108: 3(3): 361-369.
- [39] Sengupta A, Arijit S M, Shenoy K T. Understanding the complexation of the  $\text{Eu}^{3+}$  ion with TODGA, CMPO, TOPO and DMDBDMA: extraction, luminescence and theoretical investigation[J]. Polyhedron: The International Journal for Inorganic and Organometallic Chemistry, 2016, 117: 612-622.
- [40] Mahan C, Bonchin S, Figg D, et al. Chromatographic extraction of plutonium and inorganic impurity analysis using ICP-MS and ICP-AES[J]. J Anal At Spectrom, 2000, 15(8): 929-935.
- [41] Malhotra R K, Satyanarayana K. Estimation of trace impurities in reactor-grade uranium using ICP-AES[J]. Talanta, 1999, 50(3): 601-608.
- [42] Adya V C, Sengupta A, Thulasidas S K, et al. Development of CCD based ICP-AES method for the direct determination of phosphorous and sulphur in U, Th and Zr matrices[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2016, 307(2): 1489-1497.
- [43] Sengupta A, Thulasidas S K, Natarajan V. Trace level determination of precious metals in aqueous medium, U, Th and Zr based nuclear materials by ICP-AES and EDXRF: a comparative study[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2015, 303(3): 2421-2429.
- [44] Sengupta A, Ippili T, Jayabun S, et al. ICP-AES determination of trace metallic constituents in thorium matrix after preferential extraction of thorium using TBP, TOPO and DHOA: a comparative study[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2016, 310(1): 59-67.
- [45] Du Y K, Wu J L, Li F M, et al. A pulse radiolysis study on energy transfer mechanism in trioctylphosphineoxide-cyclohexane and tributylphosphate-cyclohexane systems by using benzophenone as a probe[J]. Radiat Phys Chem, 1999, 54(5): 455-461.
- [46] Wang J C, Song C L. Hot test of trialkyl phosphine oxide (TRPO) for removing actinides from highly saline high-level liquid waste (HLLW)[J]. Solvent Extr Ion Exc, 2001, 19(2): 231-242.
- [47] 陈靖,王建晨.从高放废液中去钷系元素的 TRPO 流程发展三十年[J]. 化学进展, 2011, 23(7): 1366-1371.
- [48] Liu X G, Liang J F, Xu J M. Simplified Chinese TRPO process to extract and recover transuranium elements from high-level liquid waste[J]. Solvent Extr Ion Exc, 2004, 22(2): 163-173.
- [49] 章燕,浦宁,夏良树,等.三烷基氧磷对硝酸介质中钆的萃取行为[J].核化学与放射化学, 2018, 40(2): 105-111.
- [50] 郑华铃,周顺利.  $\gamma$  辐射对 30% TRPO-煤油萃取性能及物理参数的影响[J]. 中国核科技报告, 1988(S2): 35.
- [51] Zhang P, Song C L, Liang J F, et al. Extraction and retention of plutonium with  $\gamma$ -irradiated 30% trialkylphosphine oxide-kerosene solution[J]. Solvent Extr Ion Exc, 2001, 19(1): 79-89.
- [52] Leggett C J, Liu G, Jensen M P. Do aqueous ternary complexes influence the TALSPEAK process[J]. Solvent Extr Ion Exc, 2010, 28(3): 313-334.
- [53] Lumetta G J, Gelis A V, Vandegrift G F. Solvent systems combining neutral and acidic extractants for separating trivalent lanthanides from the transuranic elements[J]. Solvent Extr Ion Exc, 2010, 28(3): 287-312.
- [54] Matsumura T, Inaba Y, Mori A, et al. Am/Eu separation with a new ligand, *N, N, N', N'*-tetrakis((4-butoxypyridin-2-yl) methyl) ethylenediamine (TBPEN), a hydrophobic derivative of TPEN[J]. J Nucl Sci Technol, 2010, 47(2): 123-126.
- [55] Suneesh A S, Venkatesan K A, Syamala K V, et al. Mutual separation of americium (III) and europium(III) using glycolamic acid and thioglycolamic acid[J]. Radiochim Acta, 2012, 100(7): 425-430.
- [56] Zhang Y, Yang S, Yuan X, et al. Separating lanthanides and actinides from nitric acid solutions by using *N, N*-di(2-ethylhexyl)-diglycolamic acid (HDEHDGA)[J]. Chem Commun, 2017, 53(48): 6421-6423.
- [57] Rout A, Karmakar S, Venkatesan K A, et al. Room temperature ionic liquid diluent for the mutual separation of europium(III) from americium(III)[J]. Sep Purif Technol, 2011, 81(2): 109-115.
- [58] Wagner R M, Farrand R. Radiation stability of organic liquids[R]. Semi-Annual Report, 1960.
- [59] Kuzin I A, Semushin A M, Romanovskii V N. Stability of di(2-ethylhexyl)hydrogen phosphate against radiation[R]. Leningrad: Lensovet TechInst, 1969.
- [60] Vladimirova M V, Kulikov I A, Milovanova A S. Radiation-chemical behavior of the system D2EHPA in paraffin 3M  $\text{HNO}_3$  with alpha-radiolysis and gamma-radiolysis[J]. Soviet Radiochem, 1979,

- 21(6): 789-791.
- [61] Mathur J N, Murali M S, Nash K L. Actinide partitioning: a review[J]. *Solvent Extr Ion Exc*, 2001, 19(3): 357-390.
- [62] Christiansen B, Apostolidis C, Carlos R, et al. Advanced aqueous reprocessing in P&T strategies: process demonstrations on genuine fuels and targets[J]. *Radiochim Acta*, 2004, 92(8): 475-480.
- [63] Morita Y, Kubota M. Extraction of pentavalent neptunium with di-isodecyl phosphoric acid[J]. *J Nucl Sci Technol*, 1987, 24(3): 227-232.
- [64] Shirahashi K, Morita Y, Kubota M. Extraction behavior of molybdenum and zirconium with diisodecylphosphoric acid from nitric acid solution[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 1994, 185(1): 173-182.
- [65] Biswas S, Singh D K, Hareendran K N, et al. Extraction behavior of U(V) from nitric acid medium using di-isodecyl phosphoric acid dissolved in dodecane[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2010, 284(1): 201-205.
- [66] Holbrey J D, Turner M B, Reichert W M, et al. New ionic liquids containing an appended hydroxyl functionality from the atom-efficient, one-pot reaction of 1-methylimidazole and acid with propylene oxide[J]. *Green Chem*, 2003, 5(6): 731-736.
- [67] Kogelnig D, Stojanovic A, Galanski M, et al. Greener synthesis of new ammonium ionic liquids and their potential as extracting agents[J]. *Tetrahedron Lett*, 2008, 49(17): 2782-2785.
- [68] Mudring A V, Tang S. Ionic liquids for lanthanide and actinide chemistry[J]. *Eur J Inorg Chem*, 2010, 2010(18): 2569-2581.
- [69] Ternova D, Ouadi A, Mazan V, et al. New ionic liquid based on the CMPO pattern for the sequential extraction of U(VI), Am(III) and Eu(III)[J]. *J Solution Chem*, 2018, 47(8): 1309-1325.
- [70] Tabata C, Nakase M, Harigai M, et al. Hydrofluorocarbon diluent for CMPO without third phase formation; extraction of uranium(VI) and lanthanide(III) ions[J]. *Sep Sci Technol*, 2022, 57(7): 1097-1110.
- [71] Wang C Z, Lan J H, Zhao Y L, et al. Density functional theory studies of  $\text{UO}_2^{2+}$  and  $\text{NpO}_2^{2+}$  complexes with carbamoylmethylphosphine oxide ligands[J]. *Inorg Chem*, 2013, 52(1): 196-203.
- [72] Groenewold G S, Elias G, Mincher B J, et al. Characterization of CMPO and its radiolysis products by direct infusion ESI-MS[J]. *Talanta*, 2012, 99: 909-917.
- [73] Mincher B J, Mezyk S P, Elias G, et al. The radiation chemistry of CMPO: part 1: gamma radiolysis[J]. *Solvent Extr Ion Exc*, 2013, 31(7): 715-730.
- [74] Mincher B J, Mezyk S P, Elias G, et al. The radiation chemistry of CMPO: part 2: alpha radiolysis[J]. *Solvent Extr Ion Exc*, 2014, 32(2): 167-178.