

# 荧光探针法测定磷酸酯与羟基自由基的反应速率常数

杨运佳 吴翼茜 彭静 翟茂林 李久强

(北京大学化学与分子工程学院 放射化学与辐射化学重点学科实验室 北京分子科学国家研究中心 北京 100871)

**摘要** 基于香豆素与羟基自由基( $\bullet\text{OH}$ )反应后产生的7-羟基香豆素具有强荧光性的特点,使用香豆素作为荧光探针,对不同浓度磷酸三丁酯(TBP)和磷酸三异戊酯(TiAP)水溶液经 $\gamma$ 射线辐照后的 $\bullet\text{OH}$ 产额进行了研究,并通过准一级动力学拟合分别测定了TBP及TiAP与 $\bullet\text{OH}$ 室温下的反应速率常数,测得 $k_{\text{TBP}} = (9.0 \pm 0.2) \times 10^9 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$ ,  $k_{\text{TiAP}} = (5.3 \pm 0.2) \times 10^9 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$ 。由于TiAP的疏水性比TBP强,其与 $\bullet\text{OH}$ 的反应速率常数小于TBP,导致加入相同浓度的磷酸酯后,产生的 $\bullet\text{OH}$ 产额高于TBP体系。该工作为研究萃取剂与 $\bullet\text{OH}$ 反应提供了简单、方便、有效的方法。

**关键词** 香豆素荧光探针,羟基自由基, $\gamma$ 辐照,萃取剂,反应速率常数

**中图分类号** TL13

**DOI:** 10.11889/j.1000-3436.2024-0091

**CSTR:** 32195.14.j.JRRRP.1000-3436.2024-0091

**引用该文:**

杨运佳,吴翼茜,彭静,等. 荧光探针法测定磷酸酯与羟基自由基的反应速率常数[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2024, 42(6): 060210. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2024-0091.

YANG Yunjia, WU Yiqian, PENG Jing, *et al.* Reaction rate constant of phosphate esters with hydroxyl radicals investigated using fluorescence probe method[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2024, 42(6): 060210. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2024-0091.



## Reaction rate constant of phosphate esters with hydroxyl radicals investigated using fluorescence probe method

YANG Yunjia WU Yiqian PENG Jing ZHAI Maolin LI Jiuqiang

(Radiochemistry and Radiation Chemistry Key Laboratory of Fundamental Science, Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

**ABSTRACT** The strong fluorescence of 7-hydroxycoumarin yielded by the reaction of coumarin with hydroxyl radicals ( $\bullet\text{OH}$ ) was used as a fluorescent probe to determine the yield of 7-hydroxycoumarin aqueous solutions with different concentrations of TBP and TiAP after gamma ray irradiation. The reaction rate constants of TBP and TiAP

基金资助: 国防科工局乏燃料后处理科研项目

第一作者: 杨运佳,男,2001年5月出生,2023年于北京大学获学士学位,现为北京大学博士研究生;共同第一作者:吴翼茜,女,1999年4月出生,2021年于华东师范大学获学士学位,现为北京大学博士研究生

通信作者: 彭静,博士,副教授, E-mail: jpeng@pku.edu.cn; 翟茂林,博士,教授, E-mail: mlzhai@pku.edu.cn

收稿日期: 初稿 2024-10-26; 修回 2024-11-24

Supported by Technology and Industry for National Defense (PRC) for the spent fuel reprocessing project

First author: YANG Yunjia (male) was born in May 2001, and obtained his bachelor's degree of science from Peking University in 2023, and now he is a graduate student at Peking University. Co-first author: WU Yiqian (female) was born in April 1999, and obtained her bachelor's degree of science from East China Normal University in 2021, and now she is a graduate student at Peking University

Corresponding author: PENG Jing, doctoral degree, associate professor, E-mail: jpeng@pku.edu.cn; ZHAI Maolin, doctoral degree, professor, E-mail: mlzhai@pku.edu.cn

Received 26 October 2024; accepted 24 November 2024

with  $\bullet\text{OH}$  at room temperature were determined via pseudo-first order kinetic fitting ( $k_{\text{TBP}} = (9.0 \pm 0.2) \times 10^9 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ ) and  $k_{\text{TiAP}} = (5.3 \pm 0.2) \times 10^9 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ ), respectively. Owing to the stronger hydrophobicity of TiAP compared with that of TBP, its reaction rate constant with  $\bullet\text{OH}$  is lower than that of TBP, thus resulting in a higher yield of  $\bullet\text{OH}$  in the TiAP solution compared to the TBP solution with the same concentration. This study provides a simple, convenient and efficient method for investigating the reactions between extractants and  $\bullet\text{OH}$ .

**KEYWORDS** Coumarin fluorescent probe, Hydroxyl radical, Gamma irradiation, Extractant, Reaction rate constant

**CLC** TL13

液液萃取工艺在乏燃料后处理中具有广泛应用，萃取剂的辐射稳定性研究是乏燃料循环过程中的关键挑战之一。在实际的乏燃料后处理过程中，除了电离辐射直接作用诱导的萃取剂辐解外，溶剂辐解后产生的自由基会与萃取剂反应，并改变其结构，而此间接作用是导致萃取剂辐解的主要过程<sup>[1-2]</sup>。在普雷克斯(PUREX)流程等主要乏燃料循环工艺<sup>[3]</sup>中均涉及有机相与水相的接触，因此有机相中的萃取剂和水相辐解产生的自由基之间的反应也势必会导致萃取剂结构发生变化，进而影响其萃取效果。已有文献研究了硝酸对萃取剂体系辐解的影响，发现存在萃取剂对羟基自由基( $\bullet\text{OH}$ )的竞争反应<sup>[4-5]</sup>。因此，研究辐射环境下萃取剂与 $\bullet\text{OH}$ 的反应，可增进对萃取剂辐解机理的理解，进而为耐辐射萃取剂的设计提供理论和实验依据。

脉冲辐解方法是研究辐解产生的活性物种与物质反应的有力手段，但目前国内脉冲辐解装置稀缺，导致辐解机理研究受限。稳态分析是一种间接的分析方法，可引入探针分子与水辐解产生的主要氧化性物种 $\bullet\text{OH}$ 反应，形成稳定的 $\bullet\text{OH}$ 衍生物分子，通过测量探针分子的减少或 $\bullet\text{OH}$ 衍生物分子的增加间接分析 $\bullet\text{OH}$ 的产额。与瞬态的脉冲辐解直接分析法相比，稳态探针法更加简便、容易检测，对仪器的要求不高。已有文献表明<sup>[6-7]</sup>，香豆素与 $\bullet\text{OH}$ 反应后，会产生几种羟基化产物，其中仅7-羟基香豆素(7OHC)具有强荧光性(图1,其占产物总量约6.1%)，因此香豆素可作为荧光探针，研究萃取剂与 $\bullet\text{OH}$ 的反应。由于荧光法比紫外-可见吸收光谱法灵敏度高2~3个数量级，因此与 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 等基于紫外-可见吸收光谱法检测羟基的探针分子相比，香豆素探针具有更高灵敏性<sup>[8]</sup>；而水杨酸探针分子与羟基自由基反应后会生成两种产物：2,3-二羟基苯甲酸和2,5-二羟基苯甲酸，产物较复杂，需要利用高效液相色谱进行检测<sup>[9]</sup>，

而香豆素仅与羟基自由基反应生成一种具有强荧光性的羟基化产物<sup>[8]</sup>，其选择性更好，而且荧光分析法相比液相色谱法操作更简单、快捷。目前，香豆素及其衍生物作为荧光探针已被用于高级氧化工艺(AOPs)<sup>[10-11]</sup>、生物成像<sup>[12]</sup>等研究中，也被用于测定硼酸盐与 $\bullet\text{OH}$ 的反应活性<sup>[8]</sup>、辐射剂量检测<sup>[13]</sup>等方面，而利用该法研究磷酸酯萃取剂与 $\bullet\text{OH}$ 反应的工作还未见报道。此外，乏燃料后处理过程中萃取剂可能流失进入水体系成为污染物， $\bullet\text{OH}$ 可参与其降解过程，该工作也有助于磷酸酯类污染物降解过程的研究。

磷酸三丁酯(TBP)作为一种传统萃取剂，已在PUREX流程工艺中得到广泛研究与应用<sup>[14-16]</sup>。磷酸三异戊酯(TiAP)具有与TBP相似的结构，但具有更好的耐辐射性能<sup>[4]</sup>、更强的金属离子配位能力<sup>[17]</sup>、更不易形成第三相<sup>[18]</sup>、辐解产物也可参与协同萃取<sup>[19]</sup>等优点，有望成为乏燃料后处理PUREX流程中的替代萃取剂。本工作以香豆素作为荧光探针，探究TBP和TiAP水溶液经 $\gamma$ 辐照后 $\bullet\text{OH}$ 产额的变化，同时通过竞争反应，利用准一级动力学拟合分别测定了TBP及TiAP与 $\bullet\text{OH}$ 的反应速率常数。

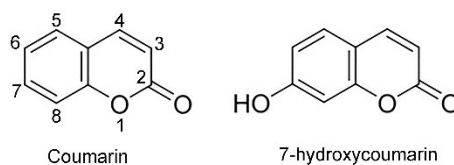


图1 香豆素及7-羟基香豆素结构式  
Fig.1 Structural formulas of coumarin and 7-hydroxycoumarin

## 1 材料与方法

### 1.1 原料与试剂

磷酸三丁酯(TBP)，分析纯，上海毕得医药科技股份有限公司；磷酸三异戊酯(TiAP)，纯度

> 99%, 四川大学提供; 7-羟基香豆素(7OHC), 分析纯, 阿法爱莎(中国)化学有限公司; 香豆素, 分析纯, 上海麦克林生化科技有限公司; 超纯水, 电阻率 18.2 MΩ·cm。其他试剂均为分析纯。

## 1.2 7OHC 标准曲线的测定

配制不同浓度的 7OHC 水溶液, 在 Hitachi F7000 荧光光谱仪上测量荧光光谱, 激发和发射狭缝宽度为 10 nm。光电倍增管(PMT)的型号为 Hamamatsu Photonics R-928。PMT 电压选为 600 V, 激发波长为 338 nm。

## 1.3 萃取剂水溶液中 7OHC 产额定量分析

水中加入一定量 TBP 并超声分散, 得到 1 mmol/L TBP 水溶液。将 TBP 水溶液、香豆素溶液以及超纯水按一定比例进行混合, 得到 TBP 浓度分别为 0.25 mmol/L、0.50 mmol/L、0.75 mmol/L、1.00 mmol/L 的 TBP/香豆素水溶液(香豆素浓度均为 0.5 mmol/L)。将 0.5 mmol/L 香豆素溶液以及各组 TBP/香豆素溶液通入 N<sub>2</sub> 10 min, 用 <sup>60</sup>Co 源(北京大学钴源装置)进行 γ 辐照, 采用 Fricke 剂量计测定剂量率, 剂量率为 4~5 Gy/min, 吸收剂量范围为 8~50 Gy。

类似地, 于水中加入一定量 TiAP 并超声分散, 得到 1 mmol/L TiAP 水分散液。按照与 TBP 类似的方法制备不同浓度的 TiAP/香豆素水分散液、通入 N<sub>2</sub> 并进行 γ 辐照, 辐照条件同上。

由于 7OHC 的荧光光谱会受到 pH 影响, 而辐照后的水溶液 pH 会下降<sup>[20]</sup>, 因此, 对辐照后样品采用等体积的缓冲液(0.2 mmol/L HCl 和 0.1 mmol/L 邻苯二甲酸氢钾)稀释反应溶液, 将溶液 pH 调整至 4.0, 再测定溶液的荧光强度。实验结果表明, 该缓冲溶液条件下, pH 为 4.0±0.000 7, 避免了 pH 对荧光发射光谱的影响。

## 2 结果与讨论

### 2.1 7OHC 标准曲线的确定

不同浓度 7OHC 在 338 nm 下的发射光谱如图 2(a) 所示, 在 452 nm 处存在最大特征峰。对应 7OHC 浓度  $c$  和 452 nm 特征峰荧光强度  $I$  的线性拟合曲线如图 2(b) 所示, 二者的换算关系为式(1)。

$$I = 30.26c + 672.3 \quad (1)$$

曲线拟合的相关系数  $R^2$  为 0.999, 相关性高, 可以用于后续实验分析。

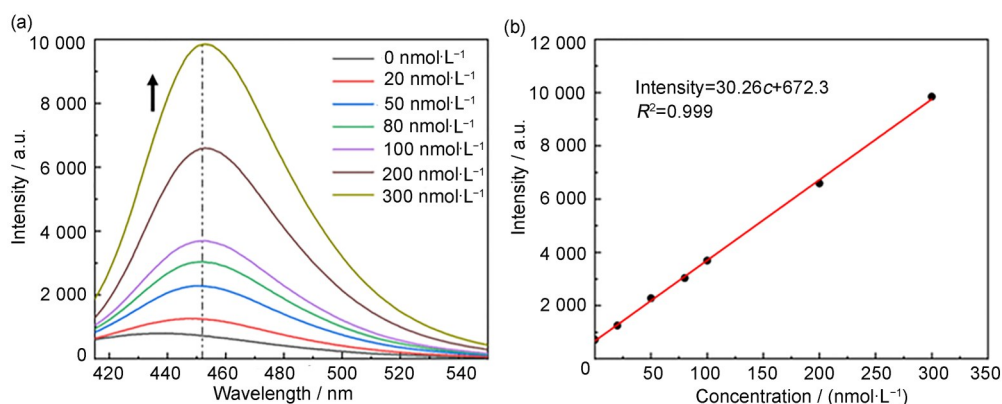


图2 不同浓度 7OHC 溶液的荧光发射光谱(a)与对应的标准曲线(452 nm)(b)(彩色见网络版)  
Fig.2 Fluorescence spectra of 7OHC solutions with different concentrations (a) and corresponding standard curve (452 nm) (b) (color online)

## 2.2 TBP 及 TiAP 与 ·OH 反应产物定量分析

0.5 mmol/L 香豆素、TBP 及 TiAP(以下统称为磷酸酯)水溶液辐照后部分样品(对照组、低浓度及高浓度)荧光发射谱如图 3(a)、(b) 所示。由图 3 可知, 未辐照时, 加入磷酸酯后, 荧光发射谱基本不受影响。随着吸收剂量增加, 荧光强度增大, 尤其是 452 nm 特征峰(对应 7OHC)强度增加明显,

表明水辐解产生的 ·OH 与香豆素发生反应生成了 7OHC。随着磷酸酯浓度上升, 相同吸收剂量下的荧光强度逐渐下降, 说明磷酸酯与 ·OH 进行反应, 体系中存在竞争反应。在相同吸收剂量下, TBP 组荧光强度的下降比 TiAP 组更明显, 即 7OHC 的生成量更小, 说明 TBP 清除了更多 ·OH。

将 452 nm 荧光强度按照式(1)换算为 7OHC 的

浓度，与吸收剂量的线性拟合结果如图4(a)、(b)所示，线性拟合斜率即对应不同磷酸酯浓度时7OHC的辐射化学产额，如图4(c)、(d)所示。随着萃取剂浓度提升，7OHC的辐射化学产额逐渐下

降，说明利用香豆素探针法测试得到水溶液中 $\cdot\text{OH}$ 产额逐渐下降，其中TBP溶液 $\cdot\text{OH}$ 产额下降比TiAP溶液更明显，说明TBP与 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率比TiAP更快。

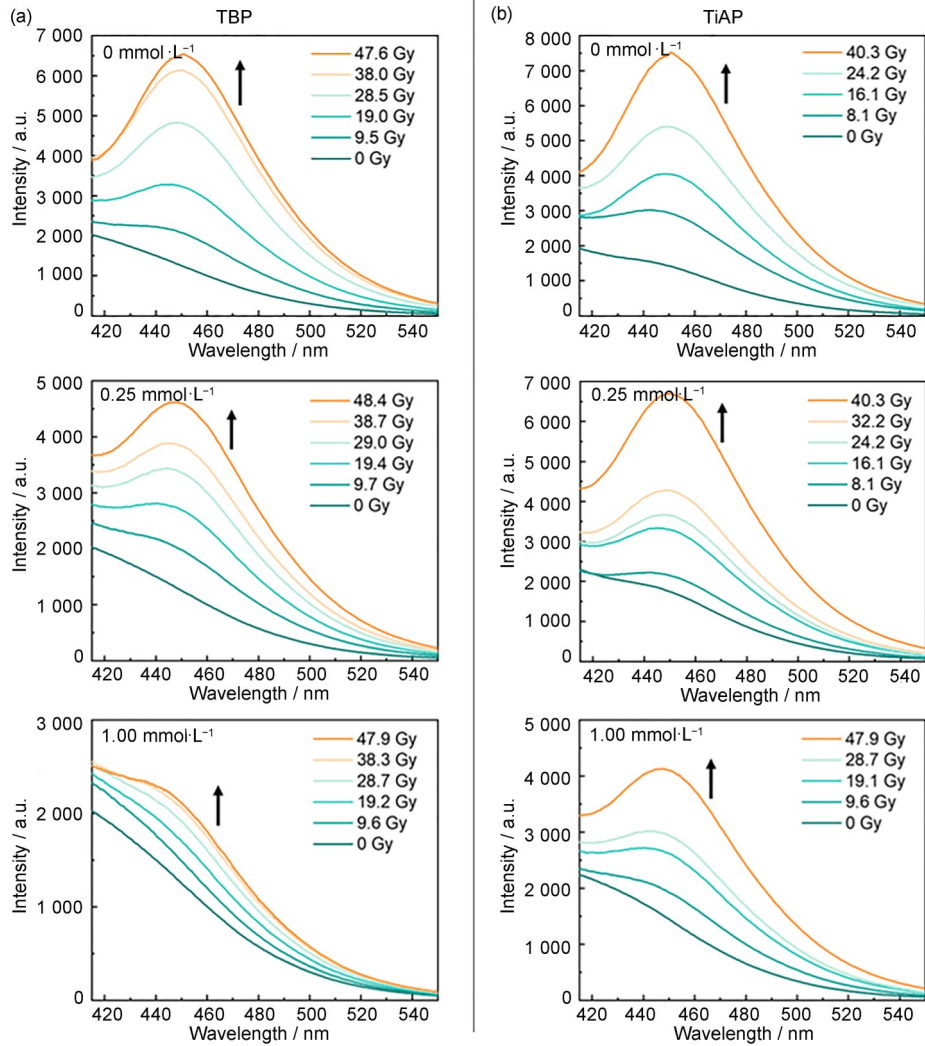
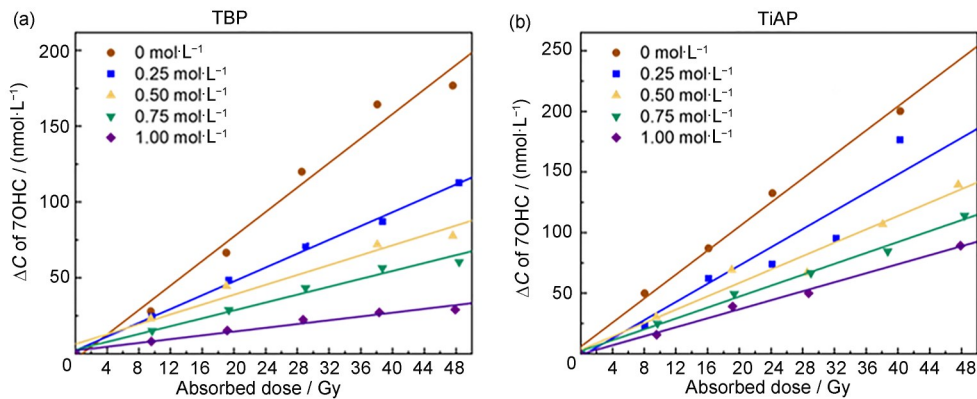


图3  $\text{N}_2$ 气氛下 $\gamma$ 辐照后不同浓度TBP(a)和TiAP(b)水溶液的荧光发射光谱(彩色见网络版)  
**Fig.3** Fluorescence spectra of TBP (a) and TiAP (b) aqueous solutions with different concentrations after  $\gamma$ -irradiation under  $\text{N}_2$  atmosphere (color online)



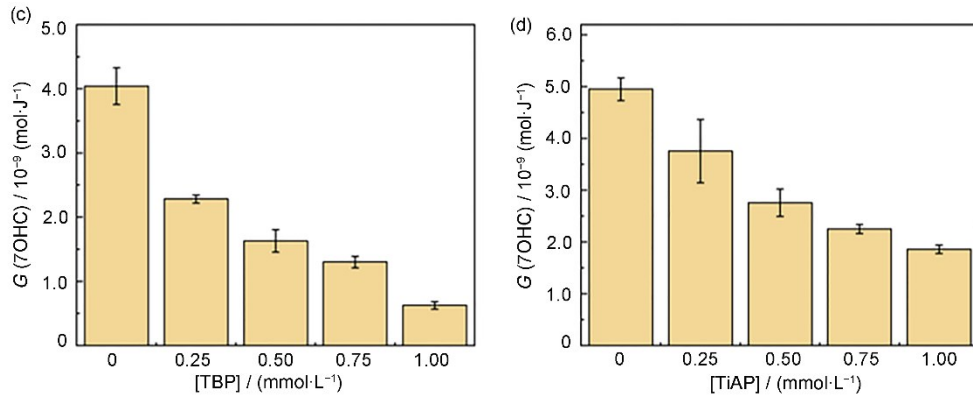


图4 TBP(a)和TiAP(b)水溶液中产生的7OHC浓度的吸收剂量响应曲线;  
TBP(c)和TiAP(d)水溶液的7OHC产额

Fig.4 Concentration of 7OHC produced in TBP (a) and TiAP (b) aqueous solutions as a function of absorbed dose;  
 $G(7OHC)$  of TBP (c) and TiAP (d) aqueous solutions with various concentrations

磷酸酯水溶液辐照后存在多种反应, 磷酸酯主要通过抽氢以及 $\cdot\text{OH}$ 加成实现与 $\cdot\text{OH}$ 的反应<sup>[4,21]</sup>, 如图5所示,  $\cdot\text{OH}$ 会促进磷酸三烷基酯的辐解以及磷酸二烷基酯的产生。TiAP与 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率相对较慢, 可能是TiAP比TBP在萃取体系中辐解稳定性更高<sup>[4]</sup>的原因之一。

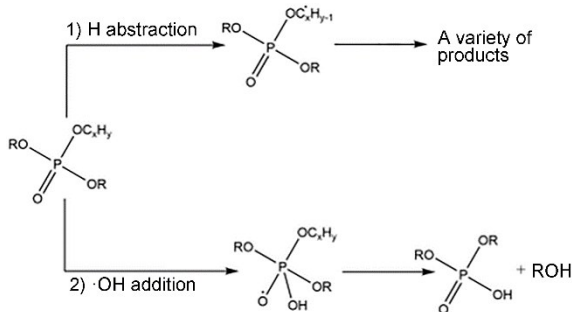


图5 水溶液中磷酸酯与 $\cdot\text{OH}$ 的反应机制:抽H或 $\cdot\text{OH}$ 加成;  
 $C_xH_y$ 以及R表示正丁基(TBP体系)或异戊基(TiAP体系)

Fig.5 Mechanism of reaction between phosphates and hydroxyl radicals in aqueous solution: H abstraction or  $\cdot\text{OH}$  addition;  $C_xH_y$  and R represent n-butyl (for TBP) or isopentyl (for TiAP)

### 2.3 磷酸酯与 $\cdot\text{OH}$ 的反应动力学研究

根据本课题组此前的研究工作<sup>[20]</sup>, 可对磷酸酯与 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率常数进行计算, 在 $N_2$ 条件下, 7OHC产额随磷酸酯浓度升高而下降, 故认为 $\cdot\text{OH}$ 与磷酸酯(TP)的反应和 $\cdot\text{OH}$ 与香豆素(Cou)的反应为竞争关系(式(2)、(3))。



由于 $\cdot\text{OH}$ 产额远低于TP和Cou的浓度, 故认为 $[\text{TP}]$ 和 $[\text{Cou}]$ 在反应过程中为常数, 因此 $\cdot\text{OH}$ 的

消耗可以表达为准一级反应(式(4))。

$$[\cdot\text{OH}] = [\cdot\text{OH}]_0 e^{-k_{\text{sum}} t} \quad (4)$$

其中,  $\cdot\text{OH}$ 消耗的总反应速率常数为式(5)。

$$k_{\text{sum}} = k_{\text{TP}}[\text{TP}] + k_{\text{C}}[\text{Cou}] \quad (5)$$

香豆素与 $\cdot\text{OH}$ 反应生成Cou-OH的浓度可表示为式(6)。

$$[\text{Cou-OH}] = \frac{k_{\text{C}}[\text{Cou}][\cdot\text{OH}]_0}{k_{\text{sum}}} (1 - e^{-k_{\text{sum}} t}) \quad (6)$$

当 $\cdot\text{OH}$ 被全部消耗后, Cou-OH的浓度达到最大值, 式(7)。

$$[\text{Cou-OH}]_{\text{max}} = \frac{k_{\text{C}}[\text{Cou}][\cdot\text{OH}]_0}{k_{\text{sum}}} \quad (7)$$

由于浓度的比值等于其辐射化学产额的比值, 对应生成Cou-OH的辐射化学产额即可表达为式(8a)。

$$\frac{G(\text{Cou-OH})}{G(\text{OH})} = \left( \frac{k_{\text{C}}[\text{Cou}]}{k_{\text{TP}}[\text{TP}] + k_{\text{C}}[\text{Cou}]} \right) \quad (8a)$$

或者式(8(b))。

$$\frac{1}{G(\text{Cou-OH})} = \frac{1}{G(\text{OH})} \left( 1 + \frac{k_{\text{TP}}[\text{TP}]}{k_{\text{C}}[\text{Cou}]} \right) \quad (8b)$$

7OHC作为Cou-OH中的一种, 其浓度与Cou-OH浓度呈正比( $[\text{Cou-OH}] = m[\text{7OHC}]$ ,  $m$ 为比例因子), 故上式可用7OHC的辐射化学产额表达为式(9)。

$$\frac{\frac{1}{m} G(\text{OH})}{G(\text{7OHC})} = 1 + \frac{k_{\text{TP}}[\text{TP}]}{k_{\text{C}}[\text{Cou}]} \quad (9)$$

由于未加磷酸酯的香豆素溶液在不同吸收剂

量下测得的  $G(7\text{OHC})$  即为  $\frac{1}{m}G(\text{OH})$ , 可将其记为  $G_0(7\text{OHC})$ , 因此,  $\frac{G_0(7\text{OHC})}{G(7\text{OHC})}$  与  $\frac{[\text{TP}]}{[\text{Cou}]}$  存在线性关系。将  $\frac{G_0(7\text{OHC})}{G(7\text{OHC})}$  与  $\frac{[\text{TP}]}{[\text{Cou}]}$  作图, 对其进行线性拟合, 如图 6(a)、(b) 所示, 拟合得到斜率  $\frac{k_{\text{TBP}}}{k_c} = 1.40 \pm 0.04$ ,  $\frac{k_{\text{TiAP}}}{k_c} = 0.83 \pm 0.02$ 。已知  $k_c = 6.4 \times 10^9 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$  [22], 进而计算得到  $k_{\text{TBP}} = (9.0 \pm 0.2) \times 10^9 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$ ,  $k_{\text{TiAP}} = (5.3 \pm 0.2) \times 10^9 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$ 。

由于异戊基比正丁基的疏水作用更强, TiAP 比 TBP 的水溶性差 [23], 在水中更易形成聚集体, 与水的接触更不充分, 可能是导致其与  $\cdot\text{OH}$  的反应速率较低的原因, 同时也说明磷酸酯与  $\cdot\text{OH}$  的反应受扩散控制。根据测得的反应速率常数, 可对相同条件下 TBP 及 TiAP 与  $\cdot\text{OH}$  反应生成的产物的量进行预测, 有利于磷酸酯萃取剂体系辐解模型的建立。

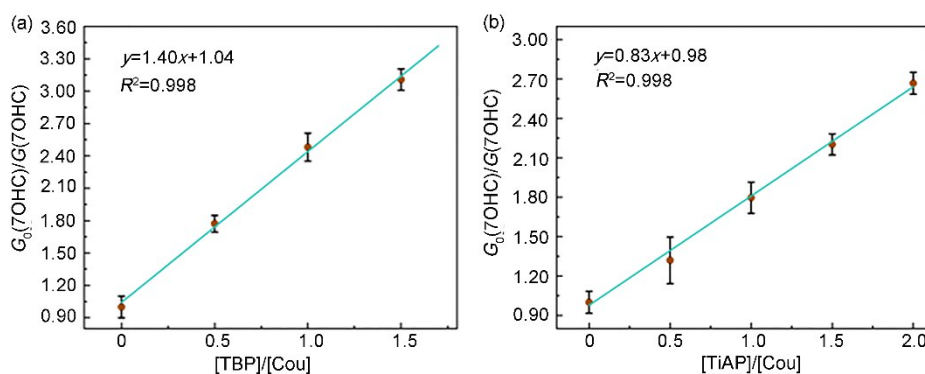


图 6 TBP(a)和 TiAP(b)浓度/香豆素浓度与 7OHC 产额比值之间的关系

Fig.6 Relationship between the concentration ratio of TBP (a) and TiAP (b) to coumarin and  $G$  value ratio of 7-hydroxycoumarin

### 3 结论

探索了以香豆素作为荧光探针测定水体系中 TiAP 和 TBP 与  $\cdot\text{OH}$  反应的可行性, 对不同浓度磷酸酯溶液中  $\cdot\text{OH}$  产额进行研究, 并通过准一级动力学拟合分别测定了 TiAP 及 TBP 与  $\cdot\text{OH}$  室温下的反应速率常数, 测得  $k_{\text{TBP}} = (9.0 \pm 0.2) \times 10^9 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$ ,  $k_{\text{TiAP}} = (5.3 \pm 0.2) \times 10^9 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$ 。实验结果表明, 随着磷酸酯碳链增长, 疏水性增加, 与  $\cdot\text{OH}$  的反应性减弱, 反应速率常数下降, 这可能是 TiAP 比 TBP 在萃取体系中辐解稳定性更高的原因之一。

由于本体系主要研究水辐解产生的羟基自由基与磷酸酯的反应, 磷酸酯的浓度不能过高以影响水的辐解机理, 需要  $k_{\text{TP}} \cdot [\text{TP}] < 10^7 \text{ s}^{-1}$ 。此外, 对于香豆素和磷酸酯的竞争反应, 为获得较好的检测灵敏度, 应使  $k_c \cdot [\text{Cou}] / k_{\text{sum}}$  处于 0.1~0.9 范围内。本研究中香豆素浓度为 0.5 mmol/L, 其在辐照后产生的 7OHC 具有良好的荧光线性响应。以 TBP 为例, 根据计算得到的反应速率常数, 为满足上述两个条件, 其合适的浓度范围应为 0.05~1.10 mmol/L。

Bruce 等 [24] 使用脉冲辐解法通过与  $\text{SCN}^-$  的竞争动力学对 TBP 和  $\cdot\text{OH}$  的反应速率常数进行了测定, 测量值为  $(5.00 \pm 0.05) \times 10^9 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$ 。本方法使用香豆素体系的竞争反应, 与脉冲辐解法所用的参比化合物不同, 且水溶液气氛不同, 导致测定结果有一定差异, 但与脉冲辐解法所得值在数量级上保持一致, 说明本方法仍具有一定的可行性。此外, 荧光探针法只需采用荧光光谱仪进行研究, 仪器容易获得, 测试方法简便、快捷, 重现性较好。

本方法测得的  $k_{\text{TBP}}$  与脉冲辐解法所测结果处于同一数量级, 可用于辐射环境下研究磷酸酯萃取剂与  $\cdot\text{OH}$  的反应。

**作者贡献声明** 吴翼茜完成了本工作的实验和数据整理; 杨运佳和吴翼茜一起对实验数据进行了分析, 并由杨运佳完成了本文的撰写; 彭静是本文的构思者和负责人, 设计了实验方案, 并对文章进行了统筹修改和指导, 李久强负责钴源辐照实验, 翟茂林对本文进行了修改和指导。全体作者均已阅读并同意最终的文本。

## 参考文献

- 1 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. DOI: 10.7538/hhx.2019.41.01.0115.  
TANG Jia, WENG Hanqin, HE Hui, *et al.* Radiation chemistry in spent fuel reprocessing I. Radiation stability of extractant[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2019, **41**(1): 115-132. DOI: 10.7538/hhx. 2019.41.01. 0115.
- 2 Zhang H, Ao Y Y, Wang Y, *et al.* Effect of radiolysis of TODGA on the extraction of TODGA/n-dodecane toward Eu(III): an experimental and DFT study[J]. Nuclear Science and Techniques, 2023, **34**(4): 48. DOI: 10.1007/s41365-023-01198-z.
- 3 Geist A, Adnet J M, Bourg S, *et al.* An overview of solvent extraction processes developed in Europe for advanced nuclear fuel recycling, part 1—heterogeneous recycling[J]. Separation Science and Technology, 2021, **56**(11): 1866-1881. DOI: 10.1080/01496395.2020. 1795680.
- 4 Li F Z, Qin Y L, Liao W, *et al.* Gamma and beta radiolysis of tri-iso-amyl phosphate: degradation of tri-iso-amyl phosphate and formation of di-iso-amyl phosphoric acid[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2022, **199**: 110354. DOI: 10.1016/j.radphyschem. 2022. 110354.
- 5 Brodda B G, Heinen D. Solvent performance in THTR nuclear fuel reprocessing. part II: on the formation of dibutyl phosphoric acid by radiolytic and hydrolytic degradation of the TBP-*n*-paraffin extractant[J]. Nuclear Technology, 1977, **34**(3): 428-437. DOI: 10.13182/nt77-a31808.
- 6 Foley S, Rotureau P, Pin S, *et al.* Radiolysis of confined water: production and reactivity of hydroxyl radicals[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2005, **44**(1): 110-112. DOI: 10.1002/anie. 200460284.
- 7 Zhang J, Nosaka Y. Quantitative detection of OH radicals for investigating the reaction mechanism of various visible-light TiO<sub>2</sub> photocatalysts in aqueous suspension [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2013, **117**(3): 1383-1391. DOI: 10.1021/jp3105166.
- 8 Petersson F, Jonsson M. The reactivity of hydroxyl radicals toward boric acid as a function of pH[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2024, **128**(36): 7593-7600. DOI: 10.1021/acs.jpca.4c03933.
- 9 白格, 陈茂清, 蔡楠, 等. 高级氧化技术中自由基的检测技术和方法研究进展[J]. 分析测试学报, 2021, **40**(7): 1109-1118. DOI: 10.3969/j.issn.1004-4957.2021.07.020.  
BAI Ge, CHEN Maoqing, CAI Nan, *et al.* Advances on determination methods of free radicals in advanced oxidation processes[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2021, **40**(7): 1109-1118. DOI: 10.3969/j. issn. 1004-4957.2021.07.020.
- 10 De-Nasri S J, Nagarajan S, Robertson P K J, *et al.* Quantification of hydroxyl radicals in photocatalysis and acoustic cavitation: utility of coumarin as a chemical probe[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, **420**: 127560. DOI: 10.1016/j.cej.2020.127560.
- 11 Milanović Ž, Dimić D, Antonijević M, *et al.* Influence of acid-base equilibria on the rate of the chemical reaction in the advanced oxidation processes: coumarin derivatives and hydroxyl radical[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, **453**: 139648. DOI: 10.1016/j.cej.2022.139648.
- 12 Fan Y F, Wu Y, Hou J, *et al.* Coumarin-based near-infrared fluorogenic probes: recent advances, challenges and future perspectives[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2023, **480**: 215020. DOI: 10.1016/j.ccr. 2023. 215020.
- 13 Dong X Y, Tian Y, Wang F Q, *et al.* Gold-nanoparticle-enhanced radio-fluorogenic hydrogel sensor for low radiation doses in clinical radiotherapy[J]. Polymers, 2022, **14**(22): 4841. DOI: 10.3390/polym14224841.
- 14 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 Extraction and Ion Exchange, 2009, **27**(1): 1-25. DOI: 10.1080/07366290802544767.
- 15 Mincher B J, Modolo G, Mezyk S P. Review article: the effects of radiation chemistry on solvent extraction: 2. A review of fission-product extraction[J]. Solvent Extraction and Ion Exchange, 2009, **27**(3): 331-353. DOI: 10.1080/07366290902821263.
- 16 Vasudeva Rao P R, Kolarik Z. A review of third phase formation in extraction of actinides by neutral organophosphorus extractants[J]. Solvent Extraction and Ion Exchange, 1996, **14**(6): 955-993. DOI: 10.1080/ 07366299608918378.
- 17 Hasan S H, Shukla J P. Tri-iso-amyl phosphate (TAP): an alternative extractant to tri-butyl phosphate (TBP) for reactor fuel reprocessing[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2003, **258**(3): 563-573. DOI:

- 10.1023/B:JRNC.0000011753.65662.64.
- 18 刘春霞, 李瑞芬, 何淑华, 等. 磷酸三异戊酯、磷酸三仲丁酯对 U(VI)、Th(IV)的萃取性能[J]. 核化学与放射化学, 2014, **36**(5): 282-288. DOI: 10.7538/hhx.2014.36.05.0282.
- LIU Chunxia, LI Ruifen, HE Shuhua, *et al.* Extraction behavior of U(VI) and Th(IV) by tri-iso-amyl phosphate and tri-sec-butyl phosphate[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2014, **36**(5): 282-288. DOI: 10.7538/hhx.2014.36.05.0282.
- 19 Sun J Y, Ao Y Y, Wang Y, *et al.* Effect of radiolysis and radiolytic products of tri-iso-amyl phosphate on the extraction behavior of uranium[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2023, **332**(10): 4089-4099. DOI: 10.1007/s10967-023-09113-x.
- 20 Que X Y, Li S X, Hu Y, *et al.* Fluorescence spectroscopy study on the reaction of hydroxyl radicals and hydrated electrons in MXene suspension[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2022, **126**(26): 10703-10712. DOI: 10.1021/acs.jpcc.2c00098.
- 21 Liu J, Wu L P, Kümmel S, *et al.* Carbon and hydrogen stable isotope analysis for characterizing the chemical degradation of tributyl phosphate[J]. Chemosphere, 2018, **212**: 133-142. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.08.034.
- 22 Singh T S, Madhava Rao B S, Mohan H, *et al.* A pulse radiolysis study of coumarin and its derivatives[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2002, **153**(1/2/3): 163-171. DOI: 10.1016/S1010-6030(02)00272-1.
- 23 Sreenivasulu B, Suresh A, Rajeswari S, *et al.* Physicochemical properties and radiolytic degradation studies on tri-iso-amyl phosphate (TiAP) [J]. Radiochimica Acta, 2017, **105**(3): 249-261. DOI: 10.1515/ract-2016-2674.
- 24 Mincher B J, Mezyk S P, Martin L R. A pulse radiolysis investigation of the reactions of tributyl phosphate with the radical products of aqueous nitric acid irradiation[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2008, **112**(28): 6275-6280. DOI: 10.1021/jp802169v.