

二磷酸氢钛的加压合成及对锂同位素的分离效应

韩素伟 李纪泽

(中国科学院盐湖研究所, 西宁 810008)

摘 要 用无定型磷酸钛和磷酸在 175℃, 约 3MPa 气压下, 合成的晶形细微化合物, 即二水合二磷酸氢钛 $[\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, 是一种层状结构的无机离子交换剂。在酸性和中性介质中其溶解度极小, 对于钾、锂碱金属离子具有很好的交换吸附效应。以聚丙烯腈的二甲基甲酰胺溶液为粘合剂, 压制成型, 装制成色谱柱, 以 LiNO_3 溶液为原料, HCl 为洗脱剂, 合理截取洗脱流分并测得 ^6Li 和 ^7Li 的单级分离因数为 1.023, 获得了文献中尚未报道过的结果。

关键词 二磷酸氢钛 锂同位素 色谱柱

80 年代初, 我们在小林悦郎^[1]的实验基础上, 用回流法合成了二水合、一水合、半水合及无水的二磷酸氢钛的系列化合物 $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ^[2,3], 并首先发现其中半水合物 $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 对锂同位素的分离效应。其单级分离因数为 1.018。之后, 与兰州大学合作, 进行了半水合物的传质研究^[4]。结果发现其传质速度比 001×20 的聚苯乙烯凝胶磺酸型阳离子交换树脂快 3.5 倍。该系列化合物中的二水、一水合物, 也有分离锂同位素的效应, 只是其分离因数比半水合物要小得多 (1.008~1.005)。为改变其结构, 试图提高其分离因数和改变其物理化学性能, 本实验用加压合成法, 采用造粒成型制成色谱固定相, 装成色谱柱, 开展了用离子交换色谱柱测定锂同位素分离因数的研究。

实 验

1 试剂与仪器

试剂: 四氯化钛, 磷酸 (AR), 盐酸, 硝酸锂, 氢氧化锂, 氯化钾, 氢氧化钾 (GR)。

仪器: VG-354 质谱仪, ARL-3520 ICP 光谱仪, PE4000 型原子吸收分光光度计, LD4-2 型离心机。

2 试验方法

2.1 二磷酸钛的合成

二磷酸钛二水合物, 即 $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (简称 $\text{TIP} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 是将无定型磷酸钛 (ATP) 置入高压坩锅内, 并加入磷酸, 密封, 加热 (175℃) 反应若干小时, 之后用离心机分离。固相洗涤至中性, 在 P_2O_5 干燥器中干燥 24 小时后进行化学组分测定 (ARL-3520 ICP 光谱仪), 固相分别进行 X-射线衍射, 红外光谱, 差热, 热重等鉴定。

2.2 TIP · 2H₂O 成型和制柱

用聚丙烯腈的二甲基甲酰胺溶液将微晶TIP · 2H₂O粘结并压制成 $\varnothing$ 1mm的颗粒,干燥. 之后将TIP · 2H₂O用水调制成悬浮体,装入柱中,备用.

2.3 转型、交换和洗脱

将制成的色谱柱,用 0.15N 的 HCl 溶液流经柱内,两小时后(流速为25ml/h)用二次蒸馏水洗涤至弱酸性或中性(pH=5~7). 用 0.15N 的 LiNO₃溶液在25 $\pm$ 0.5 $^{\circ}$ C的温度条件下,流速控制在15ml/h,按每 10ml 截取流分,测定锂含量. 用 0.15N 的 HCl 溶液作为洗脱剂,其洗脱条件同交换操作.

结果与讨论

1 合成产物的确定

用 ATP 为原料,在 H₃PO₄ 浓度为10.4—14.6M,反应时间为5—35h,反应温度为175 $^{\circ}$ C,压力为22MPa气压的条件下,其产物的化学组成均相似(见表 1). 按P₂O₅ : TiO₂ : H₂O的摩尔比,都表明是二水合物,即TIP · 2H₂O.

表 1 合成产物组成

编 号	化合物组成(%)			摩尔比			分子式
	P ₂ O ₅	TiO ₂	H ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	H ₂ O	
1-1	55.70	30.71	13.59	1.00	0.98	1.90	TIP · 2H ₂ O
1-2	54.48	31.13	14.39	1.00	1.02	2.08	TIP · 2H ₂ O
1-3	55.74	27.38	16.88	1.00	0.89	2.44	TIP · 2H ₂ O
2-4	55.63	30.17	14.20	1.00	0.96	2.01	TIP · 2H ₂ O
2-5	56.83	29.84	13.33	1.00	0.93	1.90	TIP · 2H ₂ O
3-6	56.64	29.74	13.62	1.00	0.93	1.90	TIP · 2H ₂ O
3-7	54.00	29.53	16.47	1.00	0.97	2.40	TIP · 2H ₂ O
4-8	54.09	30.25	15.66	1.00	0.99	2.28	TIP · 2H ₂ O
4-9	57.06	29.96	12.98	1.00	0.93	1.79	TIP · 2H ₂ O

表 2 TIP · 2H₂O 对钾离子的交换容量

编号	KCl(ml)	KOH(ml)	溶液的 pH 值	交换容量(meq/g)
1	25.0	0.0	0.13	2.23
2	20.0	5.0	1.25	4.50
3	15.0	10.5	3.28	7.65
4	12.5	12.5	4.10	8.68
5	8.0	17.5	4.54	9.21
6	4.0	21.0	4.29	10.51

合成产物的 X—射线衍射图谱(图 1)给出了全部样品的衍射值. 结果表明,所有的晶体都有二个强衍射峰. 而且和一水合物的强衍射值相等. 按照G. Alberti等人的观点^[5],二磷酸氢钛的无水、一水和二水合物都是层状结构的化合物,其层间距依次为9.1 $\text{\AA}$ 、9.2 $\text{\AA}$ 、7.6 $\text{\AA}$ 和11.8 $\text{\AA}$. 由此推断在3MPa气压下合成的二水合物的层间距,缩短为7.6 $\text{\AA}$,和一水合物的层间距相等.

TIP · 2H₂O的差热和热重分析图谱还表明,在275 $^{\circ}$ C时失去全部的水,失水率为13.70% (TIP · 2H₂O含水量计算值为13.05%). 这就证明了本实验合成产物为二水合物.

2. 离子交换性能

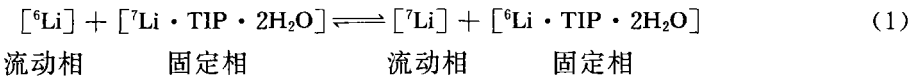
表 2 表明,在 3MPa 气压下合成的 $\text{TIP} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,对钾离子的交换容量在偏酸性介质中可达 10 meq/g,比常压下回流法合成的对钾离子交换容量大而著称的 $\text{TIP} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4 meq/g),要高出 1.5 倍.这足以说明它具有优良的离子交换性能,其中对锂也是如此(见表 3).

表 3 $\text{TIP} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 对锂离子的交换容量

编号	$\text{LiNO}_3(\text{ml})$	$\text{LiOH}(\text{ml})$	溶液的 pH 值	交换容量(meq/g)
1	25.0	0.0	0.00	2.35
2	20.0	5.0	2.66	4.46
3	15.0	10.0	5.02	7.42
4	12.5	12.5	5.72	9.48
5	7.5	17.5	8.47	9.76
6	5.0	20.0	12.48	10.14

3 锂同位素的分离性能

锂同位素的分离实验,是在内装 $\text{TIP} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 粒状固定相,长为20cm,直径为1cm的色谱柱中进行的.流动相中的 ^6Li 和 ^7Li 浓度为0.15M.交换到固定相中的 ^6Li 和 ^7Li 浓度,前者大于后者.其化学交换平衡式为:



当洗脱时,流动相中的 ^6Li 含量大于其交换过程中原料液内的浓度.

表征分离后锂同位素成分改变的分离因数 α 定义为:

$$\alpha = \frac{N_0/(1 - N_0)}{N(1 - N)} \quad (2)$$

式中分子表示分离前同位素的相对浓度,分母表示分离后的相对浓度.

(1)式可以改变为:

$$\alpha = \frac{[^6\text{Li}]_s/[^7\text{Li}]_s}{[^6\text{Li}]_l/[^7\text{Li}]_l} = \frac{[^7\text{Li}]_l/[^6\text{Li}]_l}{[^7\text{Li}]_s/[^6\text{Li}]_s} \quad (3)$$

式中 $[^6\text{Li}]_l$ 、 $[^7\text{Li}]_l$ 为 ^6Li 和 ^7Li 在流动相中的浓度, $[^6\text{Li}]_s$ 、 $[^7\text{Li}]_s$ 为 ^6Li 和 ^7Li 在固定相中的浓度.

令 R 代表原料液中 ^6Li 和 ^7Li 的丰度比, R_n 为固定相中的丰度比,则(2)式可写成:

$$\alpha = \frac{R}{R_n} \quad (4)$$

式中 n 为分离级数.因此,根据质谱仪测定的结果可直接计算出 α 值.

加压合成的二水合二磷酸氢钛 $[\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 用动态法在离子交换色谱柱内所测得的 ^6Li 和 ^7Li 单级分离因数为 1.023 (见表 4).而且高分离因数区的溶液量占全部流出液的 91.62%(见图 2).锂同位素的二级分离因数测定实验结果列于表 5.由表 5 可见,在本实验条件下,二级分离因数为 1.038.高分离因数区溶液流出量,占总流出量的88.90%(见图 3 的阴影部分).如上所述,加压合成法合成的

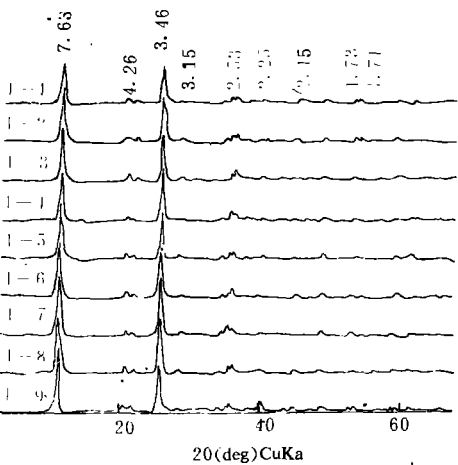


图 1 X-射线衍射图谱

二水合二磷酸氢钛,比常压下合成的层间距(11.8 Å)缩短了4.2 Å.因此,压力下合成的二水合

表 4 Li⁺ 洗脱实验结果(单级)

编 号	单流份(ml)	Li ⁺ 浓度(mg/ml)	Li ⁺ 流出量(mg)	⁷ Li/ ⁶ Li 丰度比	分离因数(α)
4-12	10	0.021	0.21	11.9495	1.009
4-13	10	0.369	3.90	11.7809	1.023
4-14	10	0.123	5.13	11.7978	1.022
4-15	10	0.015	5.28	11.9766	1.006
4-16	10	0.005	5.33	—	—
4-17	10	0.004	5.34	—	—

表 5 Li⁺ 洗脱试验结果(二级)

编号	单流份(ml)	Li ⁺ 浓度(mg/ml)	Li ⁺ 流出量(mg)	⁷ Li/ ⁶ Li 丰度比	分离因数(α)
4-10	10	0.040	0.40	11.9334	1.010
4-11	10	0.085	1.25	11.7524	1.025
4-12	10	0.289	4.14	11.6087	1.038
4-13	10	0.314	7.28	11.7807	1.023
4-14	10	0.161	8.89	11.8264	1.019
4-15	10	0.047	9.36	11.9722	1.007
4-16	10	0.015	9.46	11.9302	1.010
4-17	10	0.002	9.48	—	—
4-18	10	0.002	9.50	—	—

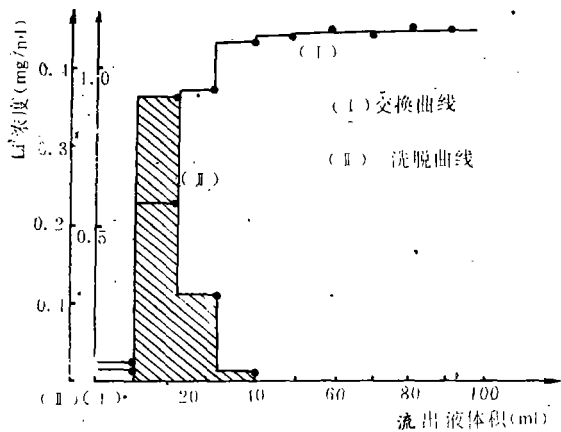


图 2 TIP · 2H₂O 的交换、洗脱曲线(单级)。

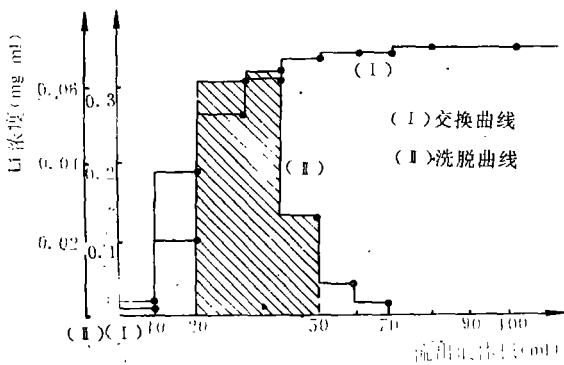


图 3 TIP · 2H₂O 的交换、洗脱曲线(二级)

TIP · 2H₂O,兼有一水合物TIP · H₂O的特性.同时,它的层间距又小于半水合物的层间距(9.2 Å).当水合离子通过孔层时,具有聚合大阴离子的Ti · n(PO₄)₂²⁻的二磷酸氢钛,通过与层间水分子相结合,形成具有负电性的不平衡电场,具有更强的捕获阳离子(K⁺、Li⁺)的能力.所以它的交换容量显示出特有能,从而提高了对钾和锂的交换容量.

分离⁶Li和⁷Li的内在机理在于:质量较大的⁷Li离子与水分子有较强的键合能力,而⁶Li离子则较容易地在不平衡电场中脱去水分子,进而交换到固定相上,在洗脱过程中使⁶Li同位素得到富集.

结 论 无定形磷酸钛和磷酸在175℃,约2492KPa压力下,所合成的Ti(HPO₄)₂ · 2H₂O,是层状结构的晶体.其层间距为7.6 Å.它对Li⁺的交换容量高达4.18~5.03 meq/g.用离子交换色谱柱测定了对锂同位素的分离因数,单级分离因数为1.023,二级分

离因数为 1.038,其高分离因数区溶液流出量分别占总流出量的91.6%和88.9%。在3MPa压力下合成的 $\text{Ti}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 性能,比常压下的合成物分离效果好,具有可喜的应用前景。

参 考 文 献

- 1 Kobayashi, E. Bull. Chem. Soc. Jpn., 1975, 48(11):3114-19; 1978, 52(5):1359-62
- 2 李纪泽、韩瑜, 中国化学会无机化学第二届年会论文摘要汇编(上), A-1(1984)
- 3 李纪泽、王芝兰, 第四届稳定同位素学术讨论会论文集(一), 1984
- 4 岳廷盛、李纪泽, 化学学报, 1986, 44(11):1167-71
- 5 Alberti, G. et al, J. Inorg. Nucl. Chem. 1979, 41, 643-47

Synthesis of Titanium (IV) Bis (hydrogenorthophosphate) hydrate and its Effect of Separation for Lithium Isotopes

Han Suwei and Li jize

(Institute of Salt Lakes, Academia Sinica, Xining 810008)

ABSTRACT

$\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ was prepared by the reaction of titanium phosphate with H_3PO_4 at 175°C about 2942 KPa, the solubility in the phosphate was remarkably low. It has a layer structure and a better effect of exchange and adsorption for the alkali metal ions. With polyacrylonitrile as inter carrier, adopting a method of manual press, we have changed $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ to exchanger particle, and made several chromatographic colums. With LiNO_3 as raw liquid, HCl as eluent, reasonably intercepting and carturing elution cut, we have successfully separated ^6Li and ^7Li . Its single-stage separation factor is 1.023. Up to now, the method of separation for lithium isoptopes has never been reported yet.

Keywords

Titanium (IV) Bis (hydrogenorthophoshate) hydrate, Lithium Isotopes,
Chromatography