DOI:10.12119/j.yhyj.201903008

4-硝基苯并-15-冠醚-5液液萃取分离锂同位素

王 苏[1,2],贾永忠[1],王兴权[1],肖 江[1,2],姚 颖[1],张全友[1],景 燕[1*]
(1. 中国科学院青海盐湖研究所,盐湖资源综合高效利用重点实验室,青海 西宁 810008;
2. 中国科学院大学,北京 100049)

摘 要:以4-硝基苯并-15-冠醚-5(4-NO_2-B15C5)做萃取剂,苯甲醚和1-丁基-3-甲基咪唑双(三氟甲烷磺酰)亚胺盐([C_4mim][NTf_2])作稀释剂和协萃剂,以1 mol/L LiCl溶液作萃取溶剂,构建高效的冠醚—离子液体/锂盐溶液的溶剂萃取体系。重点考察了有机相组成、冠醚浓度和锂盐阴离子等对锂同位素分离的影响。结果表明,4-硝基苯并-15-冠醚-5具有良好的锂同位素分离效果,在萃取CF_3COOLi时最大单级分离系数(α)可达1.043±0.01。

关键词:锂同位素;4-硝基苯并-15-冠醚-5;溶剂萃取;分离;离子液体

中图分类号:TQ 028.8 **文献标识码**:A **文章编号**:1008-858X(2019)03-0062-06

前 言

锂同位素(^{6}Li和^{7}Li)在核工业中占据着重要的地位。^{6}Li受热中子轰击后产生氚(T),是可控热核聚变反应堆必不可少的核聚变燃料;^{7}Li化合物对核裂变反应的调控和设备的维护有着重要的作用,如超纯^{7}LiF可作为新一代熔融盐反应堆冷却剂的重要组分,^{7}LiOH可以用来调节压水堆的pH值,并降低容器设备的腐蚀[1]。同时,随着全球经济的高速发展,环境问题和能源危机日益严峻的局势下,绿色高效的核聚变能已成为世界各国开发的重点,因此,对原料锂同位素的分离和开发利用已经引起众多科研工作者的重视,并且也具有十分重要的意义。

自然界中常见锂同位素为^{6}Li和^{7}Li,自然丰度分别为7.42%和92.58%[2]。分离锂同位素的方法有锂汞齐法、色谱法、萃取法、激光法、电磁法和膜分离法等[3-11]。其中能工业化分离锂同位素只有锂汞齐法,但是由于锂汞齐法分离锂同位素带来许多健康和环境问题,因此各国科学家正在积极寻找新的绿色环保的方法分离锂同位素。而萃取法因具有体系易设计、选择性强、传质快、周期短、便于连续操作等优点,已成为目前最有望实现工业化的方法[12]。

冠醚类化合物能和碱/碱土金属离子形成络合物,自Pedersen等[13]首次合成出来之后,已经被很多科学家用于萃取分离金属化合物。Jepson等[14]首次使用穴醚(2,2,1)作为络合剂对锂同位素进行分离,分离系数高达1.041。1980年,Nishizawa等[15]详细考察12-冠-4和苯并-15-冠-5分离锂同位素的能力,得到最高的α分别为1.057±0.003和1.044±0.003。国内的支克正,方胜强和傅立安等[16,17]深入研究了苯并-15-冠-5及其部分衍生物分离锂同位素的效应,指出单环冠醚腔直径约为2.6Å时分离锂同位素的能力最强。近年来江南大学顾志国课题组[18]应用难挥发性离子液体和2,2-双萘基-17-冠-5,进行固液萃取得到锂同位素的单级分离系数最高为1.046±0.002。但冠醚和穴醚萃取分离锂同位素中还存在一些问题:(1)已知萃取

收稿日期:2017-11-06;**修回日期**:2017-11-24
基金项目:国家自然科学盐湖专项基金(U1407117)
作者简介:王 苏(1991-),男,硕士研究生,主要研究方向为锂同位素分离。Email:1067007201@qq.com。
通信作者:景 燕。13997234963;Email:jingyanqh@yahoo.com.cn。

分离锂同位素效果最好的冠醚是苯丙 – 15 – 冠 – 5,但是苯丙 – 15 – 冠 – 5 和大多数穴醚一样,都存在较强的水溶性,在萃取过程中有较大的损失;(2)有部分研究者采用固液萃取分离锂同位素,取得了一些不错的效果,但是由于固液萃取处理量较小,冠醚固载合成步骤复杂,导致固载冠醚价格昂贵,而且实验过程繁琐,不能推广使用。所以寻找一种具有强疏水性,来源简单,分离效果较好的冠醚成为一种新的分离锂同位素的切入点。

在本实验中,我们选取了疏水性更好的 4 – 硝基苯并 – 15 – 冠醚 – 5 做萃取剂,以苯甲醚和 1 – 丁基 – 3 – 甲基咪唑双(三氟甲烷磺酰)亚胺盐作稀释剂和协萃剂,以 1mol/L LiCl 溶液作萃取溶剂,构建了绿色高效的冠醚—离子液体/锂盐溶液的溶剂萃取体系。重点考察了有机相组成、冠醚浓度和阴离子等对锂同位素分离的影响,所有实验均在室温下进行。

1　实验部分

1.1　实验药品

1 – 丁基 – 3 – 甲基咪唑双(三氟甲烷磺酰)亚胺盐,购买于兰州中科凯特科工贸有限公司。4 – 硝基苯并 – 15 – 冠醚 – 5(≥97%),购于百灵威科技有限公司。苯甲醚,氯化锂(A. R.,≥99%),溴化锂(A. R.,≥99%)和碘化锂(A. R.,≥99%),均购于阿拉丁生化科技有限公司。三氟乙酸锂(A. R.,≥98%),购于阿法埃莎(中国)化学有限公司。浓硝酸(G. R.,65.0% ~68.0%)和高氯酸(A. R.,70.0% ~72.0%),购于国药集团化学试剂有限公司。实验用水为二次水。

1.2　实验仪器

THZ – 82A 全自动多功能恒温水浴震荡器(中国,常州);TG16 – WS 高速离心机(中国,湖南);I – CAP 6500 电感耦合等离子体光谱仪(德国赛默飞世尔科技);双聚焦电感耦合等离子体质谱仪(德国赛默飞世尔科技)。

1.3　分离锂同位素

配制一定浓度的冠醚有机相,与水相以一定的相比混合至于离心管中,在恒温振荡器上震荡 40 min,使两相充分混合,混合完成后转移到高速离心机中,以 7 000 r/min 离心 4 min 使两相彻底分离,水相用 ICP 测定其中锂离子含量,有机相用湿法消解法除去有机物后配制成水溶液,再测定其中锂离子含量。采用双聚焦电感耦合等离子体质谱法分别测定两相中的锂同位素丰度比值。

萃取率(E,%)和分配比(D)按照式(1)和式(2)计算:

$$E = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100, \tag{1}$$

$$D = \frac{C_{org}}{C_e} = \frac{C_0 - C_e}{C_e}, \tag{2}$$

式中,C_0 和 C_e 分别为萃取前和萃取完成后水相中的锂离子浓度,单位为 g/L;C_{org} 为萃取到有机相中的锂离子浓度,单位为 g/L。

锂同位素的单级分离系数(α)根据式(3)计算:

$$\alpha = \frac{([^6Li]/[^7Li])_{org}}{([^6Li]/[^7Li])_{aq}}, \tag{3}$$

式中,$[^6Li]/[^7Li]$ 代表锂同位素比值;下标 org 和 aq 分别代表有机相和水相。

2　结果与讨论

2.1　有机相组成对锂同位素分离的影响

由离子液体$[C_4mim][NTf_2]$和苯甲醚组成不同体积比的有机相,加入 4 – NO_2 – B15C5 制成 0.2 mol/L 的冠醚有机相溶剂,分别与 1 mol/L LiCl 溶液按照相比 1∶1 混合进行单级萃取实验,测定水相中 Li^+ 的浓度并计算萃取率。如下图 1 所示,萃取体系中未加入$[C_4mim][NTf_2]$时,锂离子的萃取率非常低,仅为 0.3%;但加入一定量的$[C_4mim][NTf_2]$后,冠醚的萃取效率明显提高,达到 7.5%;而当$[C_4mim][NTf_2]$的含量超过一定体积比后,锂离子的萃取率基本上没有变化。这说明离子液体参与了冠醚的萃取过程形成复合物,提高了萃取效率,但由于冠醚的含量固定,所以萃取率增加到一定值后,不再随离子液体含量的增加而增加。基于图 1 的结果,后续实验全部选择有机相组成为 $V_{离子液体}∶V_{苯甲醚} = 3∶7$。

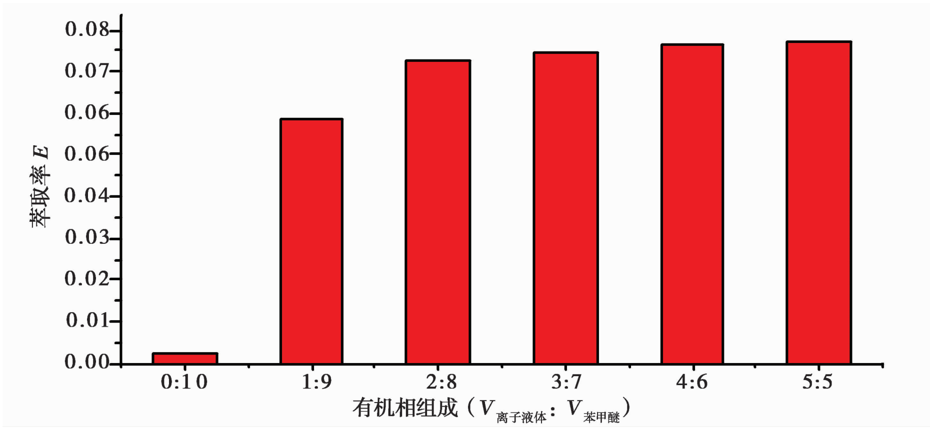

图 1 有机相组成与冠醚萃取率的关系

Fig. 1 Effect of organic phase composition on extraction rate

2.2 阴离子效应对同位素分离的影响

在冠醚萃取过程中，由于冠醚是亲脂性，所以冠醚与 Li^+ 在两相界面处形成亲脂性复合物阳离子，为平衡阳离子，阴离子会与复合物阳离子形成中性化合物并进入有机相中，所以阴离子的性质会影响冠醚的锂络合能力和分离因子[19,20]。如表 1 所示，萃取率，分配比和单级分离系数从大到小的顺序相同，都为 $CF_3COOLi > LiI > LiBr > LiCl$，这可以用软硬酸碱理论做出合理的解释。锂盐阴离子的软度越大，萃取率和分配比越高，单级分离系数越大。首先，卤素阴离子软度最大的是 I^-，这意味着 I^- 更易给锂离子电子，可以削弱锂离子的溶剂化效应，使冠醚更易于剔除溶剂分子然后结合 Li^+。其次，阴离子的核外电子密度越低，锂同位素的分离效果也越好。CF_3COO^- 比 I^- 的核外电子密度低，它对锂离子的吸引力最小，当形成中性化合物时，它对冠醚—锂离子复合物影响最小，所以 CF_3COOLi 的单级分离系数和萃取率都是最大的。

表 1 阴离子对分离锂同位素的影响

Table 1 Effect of Anions on Separation of Lithium Isotopes

阴离子种类（1 mol/L）	萃取率 $E/\%$	分配比 D	单级分离系数 α（误差 ±0.001）
CF_3COOLi	8.96	0.098 4	1.043
LiCl	7.31	0.078 9	1.028
LiBr	7.45	0.080 5	1.030
LiI	8.14	0.088 6	1.032

2.3 萃取机理的讨论

配制冠醚浓度为 0.1 mol/L～0.5 mol/L 的有机相溶剂，与锂盐溶液进行单级萃取实验，分别测定各水相中的 Li^+ 的浓度，然后计算其萃取率和分配比。结果如图 2 所示，萃取率和分配比都随冠醚浓度的增加而提高。

在冠醚萃取分离锂同位素中，离子液体、冠醚和锂离子形成一种复合物[6,7]，其过程可以用式(4)表示：

$$Li^+ X^-_{(aq)} + nL_{(org)} + C_4mim^+ Y^-_{(org)} f (Li^+ nL) Y^-_{(org)} + C_4mim^+ X^-_{(org)}, \quad (4)$$

式中，$Li^+X^-_{(aq)}$ 表示水相中的锂盐；$L_{(org)}$，$C_4mim^+ Y^-_{(org)}$ 和 $(Li^+ nL)Y^-$ 分别表示有机相中的冠醚，离子液体和形成的复合物。因此，其平衡常数可以表示为式(5)：

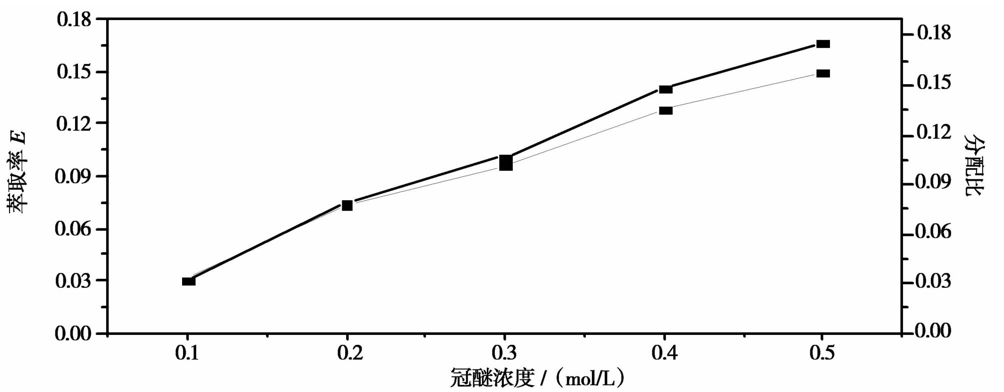

图 2　冠醚浓度对萃取率和分配比的影响

Fig. 2　Effect of crown ether concentration on extraction rate and distribution ratio

$$K_e = \frac{[C_4mim^+ X^-_{(org)}][(Li^+ nL)Y^-_{(org)}]}{[Li^+ X^-_{aq}][nL_{(org)}][C_4mim^+ Y^-_{(org)}]}, \tag{5}$$

化简可得式(6):

$$K_e = D_{Li} \times \frac{[C_4mim^+ X^-_{(org)}]}{[nL_{(org)}][C_4mim^+ Y^-_{(org)}]}, \tag{6}$$

式(6)变形可得:

$$\log K_e + n\log[L_{org}] = \log D_{Li} + \log[C_4mim^+ X^-_{(org)}] - \log[C_4mim^+ Y^-_{(org)}], \tag{7}$$

式中,$\log D_{Li}$, $\log[C_4mim^+ Y^-_{(org)}]$ 和 $\log[C_4mim^+ X^-_{(org)}]$ 分别代表分配比,交换后的离子液体浓度和初始离子液体浓度的对数值;$[L_{(org)}]$ 是初始冠醚浓度的对数值;$\log K_e$ 是一个常数。所以 $\log D\mathrm{Li} + \log[C_4mim^+ X^-_{(org)}] - \log[C_4mim^+ Y^-_{(org)}]$ 对 $[L_{(org)}]$ 作图所得斜率即为 n 值。结果如图 3 所示,拟合曲线的斜率近似等于 2,这意味着两分子冠醚与一分子锂离子形成复合物。该过程可以表示为下式(8):

$$Li^+ X^-_{(aq)} + 2L_{(org)} + C_4mim^+ Y^-_{(org)} f (Li^+ L_2)Y^-_{(org)} + C_4mim^+ X^-_{(org)}。 \tag{8}$$

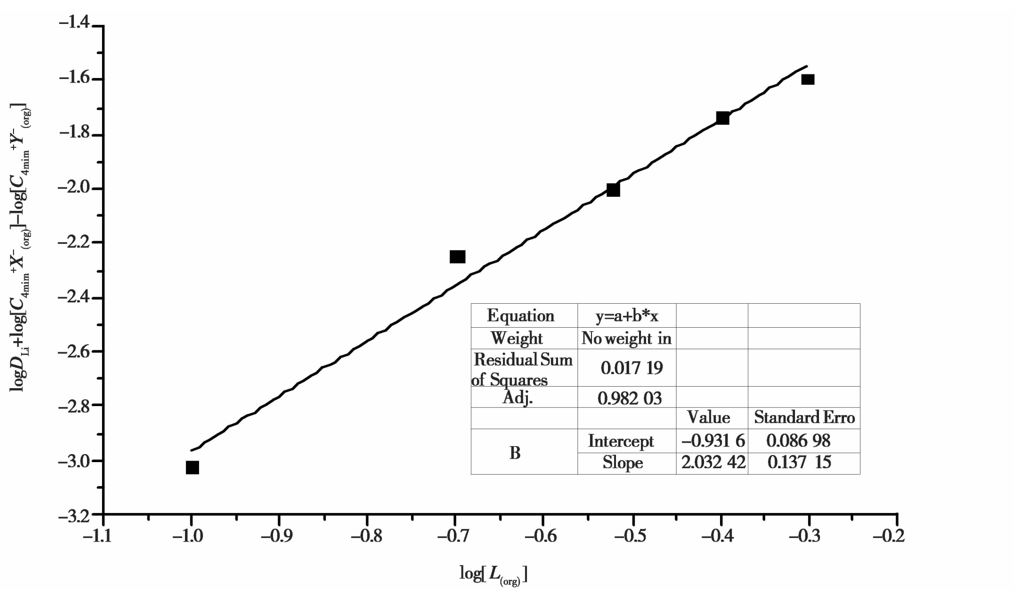

图 3　$\log D_{\mathrm{Li}} + \log[C_4mim^+ X^-_{(\mathrm{org})}] - \log[C_4min^+ Y^-_{(\mathrm{org})}]$ 与 $\log[L_{(\mathrm{org})}]$ 的线性关系

Fig. 3　The linear relationship between $\log D_{\mathrm{Li}} + \log[C_4mim^+ X^-_{(\mathrm{org})}] - \log[C_4min^+ Y^-_{(\mathrm{org})}]$ 与 $\log[L_{(\mathrm{org})}]$

3 结 论

1)加入离子液体[C_4mim][NTf_2]作为协萃剂,极大地提高了冠醚萃取分离锂同位素的萃取效率,从本来的仅为0.3%提高了近25倍。

2)在室温条件下,有机相和水相相比为1∶1时,4-NO_2-B15C5的单级分离系数最大可达1.043±0.01,且与锂离子形成(Li^+L_2)复合物,说明4-NO_2-B15C5具有很好的锂同位素分离前景。

3)用难挥发,难溶于水的离子液体和苯甲醚代替了传统有机溶剂氯仿和二氯乙烷,并用疏水性更强的4-NO_2-B15C5代替苯丙-15-冠5,减少了实验过程中冠醚溶于水中的损失,也降低了对环境的污染。

4)用湿法消解技术处理有机相,再配置成水溶液进行测定,避免了反萃对实验结果造成的影响。

参考文献:

[1] 肖江,贾永忠,石成龙,等.化学交换法分离锂同位素研究进展[J].化工进展,2017,36(1):29-39.

[2] Xiang Y,Zhu Z,Xiang X. Problems of Lithium Isotope Research in Salt Lake Study[J]. Acta Geologica Sinica,2014,88(S1):165-166.

[3] 肖江,贾永忠,姚颖,等.溶剂萃取法分离锂同位素研究进展[J].盐湖研究,2016,24(3):62-72.

[4] Valfells A. Concurrent separation of lithium and hydrogen isotopes: US,US4058440[P].1977.

[5] Okuyama K,Okada I,Saito N. ChemInform Abstract: THE ISOTOPE EFFECTS IN THE ISOTOPE EXCHANGE EQUILIBRA OF LITHIUM IN THE AMALGAM-SOLUTION SYSTEM[J]. Chemischer Informationsdienst,1973,35(8):2883-2895.

[6] Shi C,Jia Y,Xiao J,*et al*. Lithium isotope separation by liquid-liquid extraction using ionic liquid system containing dibenzo-14-crown-4[J]. Journal of Molecular Liquids,2016,224:662-667.

[7] Xiao J,Jing Y. Liquid-liquid extraction separation of lithium isotopes by using room-temperature ionic liquids-chloroform mixed solvent system contained benzo-15-crown-5[J]. Journal of Molecular Liquids,2016,223:1032-1038.

[8] Black J R,Umeda G,Dunn B,*et al*. Electrochemical Isotope Effect and Lithium Isotope Separation[J]. Journal of the American Chemical Society,2009,131(29):9904-5.

[9] Yamashita M,Kashiwagi H. Method for separation and enrichment of lithium isotopes by laser: US,US4149077[P].1979.

[10] Hoshino T,Terai T. High-efficiency technology for lithium isotope separation using an ionic-liquid impregnated organic membrane[J]. Fusion Engineering & Design,2011,86(9):2168-2171.

[11] M. Okamoto,Y. Fujii,M. Aida,*et al*. The Current Density Effect on Lithium Isotope Separation by Electromigration in a Cation Exchange Membrane[J]. Isotopenpraxis Isotopes in Environmental & Health Studies,1970,6(2):69-73.

[12] 顾志国,李在均,杨杰.锂同位素分离[J].化学进展,2011,23(9):1892-1905.

[13] Pedersen C. Additions and Corrections-Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts[J]. Journal of the American Chemical Society,1968,90(12):3299-3299.

[14] Jepson B E,Carins G A. Lithium isotope effects in chemical exchange with(2,2,1) cryptand,MIM-2622[R]. OH(USA):USAEC,1979.

[15] Kazushige Nishizawa,Tokuyoshi Takano,Isao Ikeda,*et al*. Extractive Separation of Lithium Isotopes by Crown Ethers[J]. Separation Science & Technology,1988,23(4-5):333-345.

[16] 方胜强,傅立安.4-甲基苯并-15-冠-5分离锂同位素的能力[J].核化学与放射化学,1991,13(2):87-90.

[17] 方胜强,支克正,傅立安,等.4-叔丁基苯并-15-冠-5液—液萃取法分离锂同位素[J].核化学与放射化学,1987,9(3):142-142.

[18] Sun X L,Gu L,Qiu D,*et al*. The solid-liquid extraction separation of lithium isotopes by porous composite materials doped with ionic liquids and 2,2′-binaphthyldiyl-17-crown-5[J]. Journal of Radioanalytical & Nuclear Chemistry,2014,303(3):1-12.

[19] 石成龙,景燕,肖江,等.离子液体体系用于盐湖卤水提取锂[J].化工学报,2015,66(s1):265-271.

[20] 严峰,袁威津,李建新,等.冠醚化学交换分离锂同位素的影响因素分析及进展[J].化工进展,2014,33(s1):47-56.

Separation of Lithium Isotopes by Liquid-Liquid Extraction of 4 – Nitrobenzo – 15 – Crown Ether – 5

WANG Su[1,2], JIA Yong-zhong[1], WANG Xing-quan[1], XIAO Jiang[1,2], YAO Ying[1], ZHANG Quan-you[1], JING Yan[1*]

(1. *Key Lab of Comprehensive and Highly Efficient Utilization of Salt Lake Resources*, *Qinghai Institute of Salt Lakes*, *Chinese Academy of Sciences*, *Xining*, 810008, *China*; 2. *University of Chinese Academy of Sciences*, *Beijing*, 100049, *China*)

Abstract: In this work, an noval and efficient solvent extraction system containing crown ether, ionic liquid and lithium salt solution was composed. 4 – nitrobenzo – 15 – crown – 5, 1 – butyl – 3 – methylimidazolebis (trifluoromethanesulfonyl) imide [C_4mim[NTf_2]) and anisole were used as a extraction agent, synergetic and diluent solvent, respectively and applied to separation lithium isotopes form 1 mol/L LiCl solution. The effects of organic phase composition, crown ether concentration, anion effect on lithium isotope separation were investigated. The results showed that 4 – nitrobenzo – 15 – crown – 5 have a good lithium isotope separation ability, and the largest single – stage separation factor (α) was 1.043 ± 0.01 when extracting $LiCF_3COO$.

Key words: Lithium isotope; 4 – nitrobenzo – 15 – crown ether – 5; Solvent extraction; Separation; Ionic liquids