

离子液体/苯并 15-冠-5 浸渍 XAD-7 树脂萃取分离锂同位素

顾 玲, 孙晓利, 任冬红, 邱 丹, 顾志国*, 李在均

江南大学 化学与材料工程学院, 江苏 无锡 214122

摘要:以 XAD-7 树脂为支撑担体制备了含有三种不同咪唑型离子液体([C₈mim][BF₄], [C₈mim][PF₆], [C₈mim][(SO₂CF₃)₂N])和萃取剂(苯并 15-冠-5)的浸渍树脂,并用于锂同位素的萃取分离。浸渍树脂的红外和扫描电镜表征表明,离子液体成功负载到了树脂上;热重分析表明,该浸渍树脂具有良好的热稳定性。在水相初始 pH=5.55 时,浸渍树脂具有最佳萃取率。浸渍树脂在 LiSCN 溶液中具有较高的萃取率,而在 CF₃COOLi 溶液中呈现较大的单级分离因子,最大单级分离因子达到 1.045 ± 0.002 。浸渍树脂的萃取平衡时间为 2.5~3 h。萃取热力学研究表明,该反应为自发过程,温度对体系的影响较小。⁶Li 富集于固相,⁷Li 富集在水相。该系列浸渍树脂易于再生,可循环使用。

关键词:锂同位素分离;萃取;离子液体;浸渍树脂;苯并 15-冠-5

中图分类号:O658.2 **文献标志码:**A **文章编号:**0253-9950(2015)06-0415-10

doi:10.7538/hhx.2015.37.06.0415

Extraction Separation of Lithium Isotopes by Using XAD-7 Resins Impregnated With Ionic Liquid and Benzo-15-Crown-5

GU Ling, SUN Xiao-li, REN Dong-hong, QIU Dan, GU Zhi-guo*, LI Zai-jun

School of Chemistry and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China

Abstract: Imidazolium-type ionic liquid ([C₈mim][BF₄], [C₈mim][PF₆] and [C₈mim][(SO₂CF₃)₂N]) and benzo-15-crown-5 were immobilized on XAD-7 resin to obtain the impregnated resin for lithium isotopes separation. IR and SEM characterizations of the impregnated resins indicate that ionic liquids and benzo-15-crown-5 are immobilized in the resins successfully and the thermal analysis indicates that the materials are thermally stable. The optimum *E* was obtained in the initial solution at pH=5.55. The larger extraction percentages and separation factors values were obtained from LiSCN solution and CF₃COOLi solution, respectively. The maximum single-stage isotopes separation factor of ⁶Li/⁷Li is up to 1.045 ± 0.002 . The equilibrium time of extraction is attained in 2.5-3 h. The thermodynamic parameters of the system were presented and revealed that the extraction reaction was a

收稿日期:2014-12-21;修订日期:2015-05-18

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21101078,21276105);新世纪优秀人才计划资助项目(NCET-11-0657)

作者简介:顾 玲(1990—),女,江苏无锡人,硕士研究生,从事锂同位素分离研究

* 通信联系人:顾志国(1981—),男,江苏盐城人,教授,从事锂同位素分离研究,E-mail: zhiguogu@jiangnan.edu.cn

spontaneous process and the temperature had slight influence on the extraction separation of lithium isotopes. The mechanism of extraction system show that ^6Li enriches in the solid phase and ^7Li concentrates in the aqueous phase. The impregnated resins can be regenerated and reused for lithium isotopes separation.

Key words: lithium isotopes separation; extraction; ionic liquid; impregnated resin; benzo-15-crown-5

随着世界经济不断的增长,人们对能源的需求飞速增加。能源的潜在危机和生态环境的恶化使世界各国积极开发新能源和可再生能源。聚变反应是利用氘(D)和氚(T)聚合成氦(^4He)核时放出的巨大核能,但由于自然界中几乎不存在聚变反应的原料氚(T),必须利用中子轰击 ^6Li 产生氚(T)。高纯度的 ^6Li 是核聚变堆必不可少的燃料;而 ^7Li 则可用于钍堆熔盐介质、核聚变反应堆的冷却剂和载热剂^[1]。因此,对自然界中锂的两种稳定同位素 ^6Li 和 ^7Li 进行分离具有重要的理论意义和实际价值。

锂同位素分离方法很多,包括锂汞齐法^[2-3]、离子交换色谱法^[4-6]、萃取^[7-8]、电子迁移^[9]、激光分离^[10-11]等。目前用于工业生产的只有锂汞齐法,但由于锂汞齐法中使用大量的汞对人体和环境都会造成巨大的威胁和破坏。因此,寻找一种绿色、高效的锂同位素分离体系具有重要意义。

萃取分离锂同位素是一种高效、高选择性、高分离因子的方法,包括萃取、交换、反萃三个环节,选择合适的萃取剂对锂同位素的分离至关重要。冠醚由于其独特的大环结构及与金属离子的选择性络合能力,在分离锂同位素应用中得到深入研究^[12]。苯并 15-冠-5(图 1(a))的内径大小和 Li^+ 的离子半径大小相近而常被选择为分离锂同位素的萃取剂^[13-14]。Nishizawa^[15]报道了使用苯并 15-冠-5 作为萃取剂,液-液萃取锂同位素,最大单级分离因子达到 1.044 ± 0.003 。

传统的溶剂萃取,因为需要使用大量有毒性

的有机溶剂,会对环境安全都造成一定威胁。离子液体由于其不易挥发、溶解性好、热稳定性高等优点,广泛应用于催化、有机合成、电化学等领域^[16-18]。同时离子液体作为一种绿色有机溶剂,对分离金属离子具有良好的前景^[19-21],而咪唑类离子液体由于良好的性能且合成方法简单,已被选用于金属离子的分离^[22-23]。例如 Sheng 等^[24]将冠醚加入离子液体萃取水溶液中的 Sr^{2+} 得到较好的萃取率。本实验室前期已开展了不同咪唑类离子液体与冠醚萃取分离锂同位素的研究,得到了较高的萃取率和单级分离因子^[25-27]。然而,离子液体的高粘度也导致了传质速率降低、反应平衡时间长、相分离困难。针对这一缺点,解决方法之一是将离子液体通过物理法或者化学法将其固定在担体中形成离子液体液膜,从而增加萃取相和水相的有效接触面积,以提高体系的萃取效率^[28]。XAD-7 为聚丙烯酸酯类树脂,由于其孔径大小分布均一,表面积大且热稳定性好而广泛用于有毒有机物的吸附、贵金属的回收和金属离子分离等领域^[29]。Sun 等^[30]使用离子液体浸渍的 XAD-7 树脂萃取分离性质相似的稀土金属钇,获得高选择性和良好的萃取性能。

基于以上考虑,为了进一步拓展冠醚/离子液体体系分离锂同位素的研究,本工作拟合成具有高选择性、高萃取率的苯并 15-冠-5 作为锂同位素分离的萃取剂;同时采用 1-辛基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐($[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$)、1-辛基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐($[\text{C}_8\text{mim}][\text{BF}_4]$)和 1-辛基-3-甲基咪

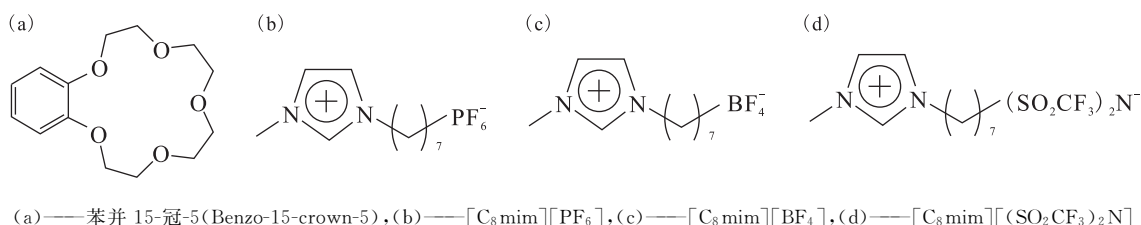


图 1 苯并 15-冠-5 和离子液体的化学结构

Fig. 1 Structures of benzo-15-crown-5 and ionic liquids

唑双三氟甲酰亚胺盐($[\text{C}_8\text{mim}][(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\text{N}]$)三种离子液体(图1(b、c、d))作为绿色溶剂,将冠醚和离子液体物理负载到XAD-7树脂上形成浸渍树脂,用于固液萃取分离性质相似的锂同位素。同时研究浸渍树脂体系水相起始pH值、锂盐阴离子和萃取时间对萃取分离锂同位素的影响,对萃取过程的机理进行探讨。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

SHA-2 制冷水浴恒温振荡器,常州迈科诺仪器有限公司;FTLA2000 傅里叶红外光谱仪,扫描范围 $500\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$,美国 ABB 公司;热重分析仪 TGA/1100SF,升温速度 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,梅特勒-托利多国际贸易上海有限公司;S-4800 场发射扫描电子显微镜,日本日立株式会社;TAS-990 原子吸收分光光度计,美国 Varian 公司;Element 2 高分辨电感耦合等离子体质谱仪,美国 Thermo Fisher Scientific 公司;Aduance III 核磁共振仪,瑞士 Bruker 公司。

三氟乙酸锂、无水碘化锂,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;氰硫化锂、溴化锂、氯化锂、硫酸锂、乙酸锂、硝酸锂,均为分析纯,北京百灵威科技有限公司;XAD-7,比表面积为 $450\text{ m}^2/\text{g}$,孔容为 1.14 mL/g ,西格玛奥德里奇有限公司。

苯并15-冠-5合成路径如下^[31]:四甘醇、苯和吡啶的混合物在 $86\text{ }^\circ\text{C}$ 下回流搅拌 1 h,再加入亚硫酸氯在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下搅拌回流 18 h,冷却至室温。加入 HCl 使溶液酸化,将其转移至分液漏斗中分离,上层用饱和碳酸钠洗至中性,旋蒸除去溶剂,使用无水硫酸镁进行干燥,减压过滤得到二氯四甘醇。在通氮气的条件下,将 NaOH 溶液加入正丁醇中,搅拌 10 min 后,加入邻苯二酚, $102\text{ }^\circ\text{C}$ 下搅拌 30 min。将二氯四甘醇和邻苯二酚按照 1:1 的摩尔比加入到混合液中,继续搅拌回流。反应结束后,将盐酸缓慢加入其中,冷却至室温后将产品过滤,用甲醇洗涤产品三次,甲醇和正丁醇通过减压旋转蒸馏除去。在得到的紫褐色粘稠液体中加入一定量的正庚烷, $90\text{ }^\circ\text{C}$ 下回流搅拌 2 h,趁热过滤,冷却至室温,得到片状晶体,真空干燥得到苯并15-冠-5,其熔点为 $81\text{ }^\circ\text{C}$,产率为 35.7%。 $^1\text{H NMR}$ 谱(400 MHz , CDCl_3)上氢的化学位移为: $6.89(\text{m}, 4\text{H})$, $4.14(\text{m}, 4\text{H})$, $3.915(\text{m}, 4\text{H})$, $3.754(\text{t}, 8\text{H})$ 。

$[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$ 合成如下:将 N-甲基咪唑、1-溴正辛烷混合物搅拌回流 24 h,反应完全后冷却至室温,用乙酸乙酯洗涤三次,减压蒸馏去除残留的乙酸乙酯,最后生成物于真空干燥 6 h,得到 $[\text{C}_8\text{mim}][\text{Br}]$ 中间体^[32]。将中间体加入六氟磷酸钾(KPF_6),室温搅拌 6 h。将其分液后取下层油相并用超纯水洗涤至滴加 AgNO_3 不再产生沉淀,将目标产物置于真空干燥箱中 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 12 h 除去超纯水,得到 $[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$ ^[33],其熔点为 $-82.5\text{ }^\circ\text{C}$,产率为 93.5%。其 $^1\text{H NMR}$ 谱上氢的化学位移为: $8.533(\text{s}, 1\text{H})$, $7.323(\text{s}, 1\text{H})$, $7.296(\text{s}, 1\text{H})$, $4.190(\text{t}, 2\text{H})$, $3.970(\text{s}, 3\text{H})$, $1.855(\text{m}, 2\text{H})$, $1.283(\text{m}, 10\text{H})$, $0.862(\text{t}, 3\text{H})$ 。

$[\text{C}_8\text{mim}][\text{BF}_4]$ 合成如下:将中间体溶于乙腈加入四氟硼酸钠(NaBF_4), $30\text{ }^\circ\text{C}$ 回流 24 h,冷却至室温抽滤除去大量溴化钠,旋转蒸发除去乙腈,溶于二氯甲烷中冷却,使 NaBr 充分析出,减压抽滤。滤液用去离子水洗涤,直到水相滴加 AgNO_3 不再形成沉淀,将有机相中的二氯甲烷旋蒸去除,于 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥箱中干燥 6 h 得到目标产物 $[\text{C}_8\text{mim}][\text{BF}_4]$ ^[34],其熔点为 $-88\text{ }^\circ\text{C}$,产率为 91.3%。其 $^1\text{H NMR}$ 谱(400 MHz , CDCl_3)上氢的化学位移为: $8.822(\text{s}, 1\text{H})$, $7.344(\text{s}, 1\text{H})$, $7.275(\text{s}, 1\text{H})$, $4.172(\text{t}, 2\text{H})$, $3.959(\text{s}, 3\text{H})$, $1.873(\text{m}, 2\text{H})$, $1.289(\text{m}, 10\text{H})$, $0.871(\text{t}, 3\text{H})$ 。

$[\text{C}_8\text{mim}][(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\text{N}]$ 合成如下:将中间体加入双三氟甲烷磺酰亚胺锂水溶液中,室温搅拌 3 h,静置分层,取下层油相不断水洗,以除去未反应的 1-辛基-3-甲基咪唑溴盐,直至水洗水相滴加 AgNO_3 溶液无沉淀产生。减压旋转蒸馏后将产品置于真空干燥箱中干燥 12 h,得到目标产物 $[\text{C}_8\text{mim}][(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\text{N}]$ ^[35],其熔点为 $-84\text{ }^\circ\text{C}$,产率为 89.7%。其 $^1\text{H NMR}$ 谱(400 MHz , CDCl_3)上氢的化学位移为: $9.053(\text{s}, 1\text{H})$, $7.790(\text{s}, 1\text{H})$, $7.730(\text{s}, 1\text{H})$, $4.379(\text{t}, 2\text{H})$, $4.075(\text{s}, 3\text{H})$, $1.858(\text{m}, 2\text{H})$, $1.356(\text{m}, 10\text{H})$, $0.868(\text{t}, 3\text{H})$ 。

1.2 XAD-7 浸渍树脂的制备

XAD-7 树脂在使用之前,用无水乙醇清洗 3 次进行预处理,以除去其中的杂质;并将树脂置于 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 的真空干燥箱中干燥过夜,除去其中残留的乙醇。然后将 XAD-7 树脂浸渍在含有苯并15-冠-5 的离子液体中,混合物在室温下搅拌 24 h,用乙醇吸除多余的离子液体,去离子水洗 3 次,在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥 12 h。最终得到含有 $[\text{C}_8\text{mim}]$

[PF₆]⁻和苯并 15-冠-5 的浸渍树脂 HF15R, [C₈mim][BF₄]⁻和苯并 15-冠-5 的浸渍树脂 TF15R 以及 [C₈mim][(SO₂CF₃)₂N]⁻和苯并 15-冠-5 的浸渍树脂 DF15R。

使用高效液相色谱测定了苯并 15-冠-5 在浸渍树脂中的含量(w)。称取 1.000 g 三种浸渍树脂后加入 10 mL 无水乙醇,振荡 36 h 并对其超声 1 h。将溶液在 6 000 r/min 下离心分离 5 min,并使用微孔滤膜对上层乙醇溶液进行过滤备用。配置不同浓度的苯并 15-冠-5 的储备液,根据峰面积定量得到在三种浸渍树脂中 w 分别为 0.043、0.048、0.041 g/g。

1.3 萃取实验

将 1 g 浸渍树脂材料与 20 mmol/L 锂离子溶液 10 mL 混合,在不同温度下振荡不同时间。将其置于离心管中 6 000 r/min 离心分离 5 min,增强相分离,过滤取水相,用原子吸收光谱法测定水相中萃取前后锂离子浓度,然后用差减法求得树脂中金属锂离子的浓度,并根据公式(1)、(2)计算体系的萃取率 E 、吸附分配系数 K_d (mL/g)。

$$E = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$K_d = \frac{c_0 - c_e}{c_e} \times \frac{V}{m} \quad (2)$$

其中: c_0 和 c_e 分别为萃取前后水相中锂的浓度, mol/L; V 为固液萃取时水相的体积, mL; m 为固相萃取剂的质量, g。

用高分辨电感耦合等离子体质谱仪测定锂同位素的丰度的工作条件为等离子体功率 1 300 W,扫描方式跳峰,雾化器流量 0.85 L/min,0.5 s 的积分时间,13.0 L/min 的冷却气流量,0.82 L/min 的辅助气流量,0.933 L/min 的载气流量,5% 的质量窗宽,采样时间 0.01 s,每峰采样数 100,寻峰宽度 100%,积分宽度 10%。

称取纯锂化合物样品用水润湿,然后用亚沸硝酸溶解。将此溶液转入 100 mL 石英容量瓶中,用二次蒸馏水定容,溶液相当于 50 g/L。在优化好的工作参数中,测定空白(1% HNO₃)介质中 ⁶Li 和 ⁷Li 的离子流计数强度。将锂同位素标准加入到空白溶液中,测定溶液中 ⁶Li 和 ⁷Li 的离子流计数强度,标准液的离子流计数强度减去空白离子流计数强度获得 ⁶Li/⁷Li 值。由已知的 ⁶Li/⁷Li 的参考值修正质量歧视效应得到校正

系数。用同样的方法测定样品中的 ⁶Li/⁷Li 值,根据质量歧视效应系数可以得到分析结果。单级同位素分离因子 α 由三次平行试验测定所得,表示方法为:平均数值±标准偏差。当 ⁶Li 富集于有机相或固相时单级同位素分离因子 α 计算公式如(3)所示:

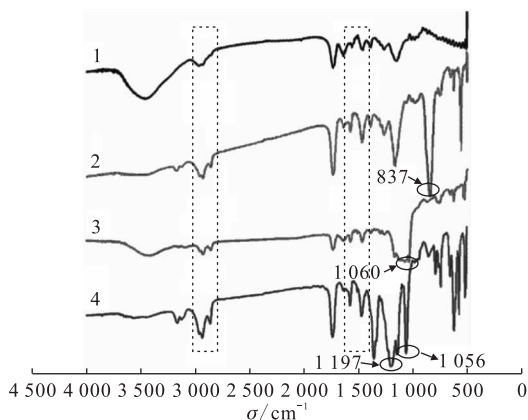
$$\alpha = \frac{n_s(^6\text{Li}^+)/n_s(^7\text{Li}^+)}{n_{\text{aq}}(^6\text{Li}^+)/n_{\text{aq}}(^7\text{Li}^+)} \quad (3)$$

其中: $n(^6\text{Li}^+)/n(^7\text{Li}^+)$ 表示 ⁶Li⁺ 和 ⁷Li⁺ 的原子比; s 代表萃取相; aq 代表水相。

2 结果与讨论

2.1 浸渍树脂的红外表征

为了解离子液体与苯并 15-冠-5 在树脂中的作用类型,对浸渍树脂进行了红外表征,结果示于图 2。由图 2 可知,1 720、1 195 cm⁻¹ 处的吸收峰为 XAD-7 树脂上酯基的伸缩振动产生的特征吸收峰。1 470、1 575 cm⁻¹ 处为咪唑环和苯环的骨架振动,2 960、2 930、2 860 cm⁻¹ 处为咪唑环和苯并 15-冠-5 上烷基的碳氢振动峰,说明离子液体与苯并 15-冠-5 已成功负载到了树脂上。对比曲线 2、3、4,837 cm⁻¹ 为 P—F 伸缩振动峰,1 060 cm⁻¹ 处为 B—F 伸缩振动峰,1 197 cm⁻¹ 和 1 056 cm⁻¹ 分别为 O=S=O 和 C—F 的伸缩振动峰,说明三种不同阴离子的咪唑离子液体分别成功负载于树脂。离子液体和苯并 15-冠-5 的主要功能基团的吸收峰位置未发生明显改变,表明树脂吸附苯并 15-冠-5 和离子液体为物理吸附。



1——空白树脂(Blank resin), 2——HF15R,
3——TF15R, 4——DF15R

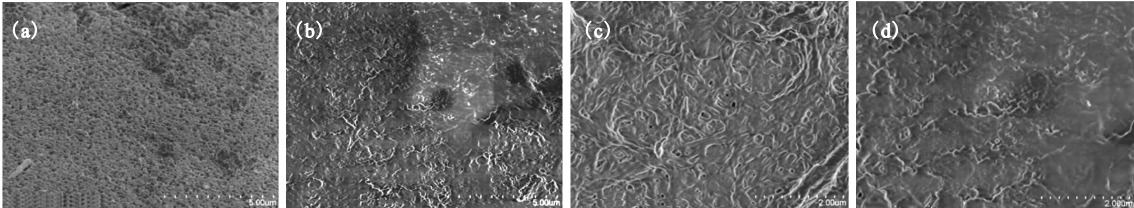
图 2 浸渍树脂的红外光谱图

Fig. 2 IR spectrums of impregnated resin

2.2 浸渍树脂的形貌表征

浸渍树脂的表面结构可以通过电子扫描显微镜直观的观察,空白树脂和浸渍树脂的电子扫描显微镜的对比图示于图 3。由图 3 可知,空白树脂表面为孔状结构,而从图 3(b)——(d)可以看出,

浸渍树脂表面形成了均匀的液膜,说明含有苯并 15-冠-5 的离子液体成功覆盖于树脂表面。这层液膜不仅可以增加水相和萃取相的接触面积,降低苯并 15-冠-5 的损失,也加快了 Li^+ 和苯并 15-冠-5 间的传质,提高体系的萃取效率。



(a)——空白树脂(Blank resin), (b)——HF15R, (c)——TF15R, (d)——DF15R

图 3 浸渍树脂的场发射扫描电子显微镜图

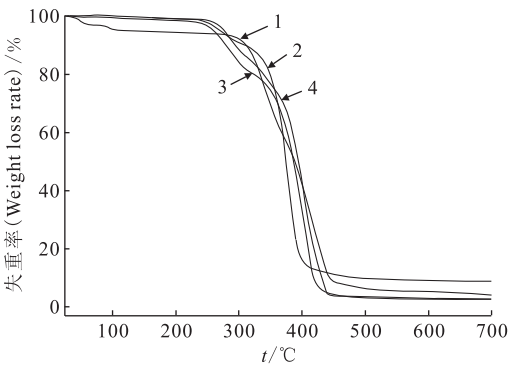
Fig. 3 SEM images of impregnated resin

2.3 浸渍树脂的热重分析

TGA 可以对材料的热稳定性进行研究,图 4 为不同离子液体浸渍的树脂材料的热重分析,失重率达 85% 以上。由图 4 可知:对于空白的树脂,所含水量较多,初始阶段失重较浸渍树脂大, HF15R 分三段分解,在 316 °C 之前,为吸附水与树脂表面 $\text{C}_8\text{mim}^+\text{PF}_6^-$ 和苯并 15-冠-5 的分解;在 316~350 °C,为树脂内部 $\text{C}_8\text{mim}^+\text{PF}_6^-$ 和苯并 15-冠-5 的分解;347 °C 开始,为树脂自身的分解; TF15R 和 DF15R 与 HF15R 的 TGA 曲线类似,分三段失重,TF15R 的树脂自身分解在 373 °C,而 DF15R 在 406 °C 自身发生了解,都高于空白树脂的分解温度 320 °C。热重分析表明,浸渍树脂的热稳定性良好。

2.4 水相初始 pH 对萃取体系的影响

水相的起始 pH 是萃取体系中的重要参数之一,起始 pH 的不同,树脂浸渍材料的萃取率将发生改变。将 1 g 浸渍树脂与 10 mL 20 mmol/L 的 LiSCN 溶液在室温下振荡,选用 HCl 对初始水溶液的酸度进行调节,结果示于图 5。由图 5 可知:随着 pH 减小,萃取体系的萃取率迅速减小,最佳 pH 为各自未经 HCl 调节的锂盐溶液的 pH,此时, HF15R、TF15R 和 DF15R 对锂的萃取率分别达到 13.24%、15.24% 和 15.43%。高浓度的 H^+ 能促使萃取剂苯并 15-冠-5 的质子化,并阻止 Li^+ 和苯并 15-冠-5 形成配合物。因此,盐酸适合作为该体系的反萃剂。



1——空白树脂(Blank resin), 2——HF15R, 3——TF15R, 4——DF15R

图 4 浸渍树脂的热重曲线图

Fig. 4 TGA curves of impregnated resin

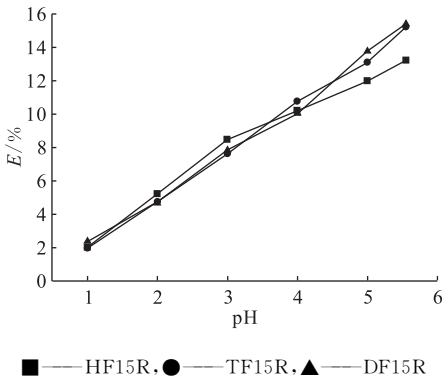


图 5 水相初始 pH 对萃取分离的影响

Fig. 5 Effect of aqueous phase initial pH on extraction

2.5 不同锂盐阴离子对萃取的影响

在萃取实验中,不同的锂盐阴离子对锂同位

素分离具有非常大的影响,因此本实验研究了不同锂盐阴离子对萃取实验的影响。将 1 g 浸渍树脂分别与 20 mmol/L 含有不同阴离子的锂盐溶液 10 mL 振荡,离心分离,测定其中锂离子的含量。不同离子液体浸渍的树脂对不同锂盐阴离子的萃取率、吸附分配系数以及同位素单级分离因子的影响列入表 1。离子液体的加入使得复合材料对 Li^+ 有更加高效的萃取性能,仅含萃取剂的空白 XAD-7 树脂在相同条件下萃取 LiSCN 溶液,得到的 $E=3.26\%$, $K_d=0.338\text{ mL/g}$,萃取效率远低于三种浸渍树脂。由表 1 可以看到, HF15R、DF15R 的整体萃取率和分配系数要优于 TF15R,但在 LiSCN 溶液中, TF15R 也有较高的萃取率及分配系数。不同的锂盐阴离子对锂同位

素分离也产生不同的影响,单级同位素分离因子的大小依次为 $\text{CF}_3\text{COOLi}>\text{LiSCN}>\text{LiI}>\text{LiBr}>\text{LiNO}_3>\text{LiCl}\approx\text{Li}_2\text{SO}_4\approx\text{CH}_3\text{COOLi}$ 。可以用软硬酸碱理论^[36]解释锂盐阴离子对锂同位素萃取分离的影响。通常,随着阴离子碱软度的增加,锂同位素单级分离因子越大。碱的软度顺序 $\text{SCN}^->\text{I}^->\text{Br}^->\text{Cl}^-$,和单级同位素分离因子的大小相一致。 CH_3COO^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 是硬碱,故而单级分离因子较小。然而, SCN^- 的软度比 CF_3COO^- 的软度大,但是 $\alpha(\text{LiSCN})$ 却比 $\alpha(\text{CF}_3\text{COOLi})$ 小,这可能与 SCN^- 参与配位协同萃取有关。此实验中,最大的单级同位素分离因子是 1.045 ± 0.002 。但 SCN^- 拥有更大的分配系数和相对较大的同位素分离因子,因此选用 LiSCN 溶液更适合萃取分离锂同位素。

表 1 不同锂盐阴离子对萃取的影响
Table 1 Anions of lithium salt effect on the extraction system

阴离子 (Anions)	E/%			$K_d/(\text{mL}\cdot\text{g}^{-1})$			α		
	HF15R	TF15R	DF15R	HF15R	TF15R	DF15R	HF15R	TF15R	DF15R
CF_3COOLi	10.69	4.3	8.59	1.197	0.449	0.940	1.045 ± 0.002	1.045 ± 0.003	1.045 ± 0.002
LiSCN	13.24	15.24	15.43	1.526	1.80	1.824	1.039 ± 0.002	1.037 ± 0.002	1.038 ± 0.002
LiI	12.36	5.21	11.26	1.410	0.549	1.269	1.036 ± 0.002	1.033 ± 0.002	1.036 ± 0.002
LiBr	4.53	2.01	3.21	0.475	0.205	0.332	1.017 ± 0.002	1.018 ± 0.003	1.016 ± 0.002
LiCl	5.01	2.87	7.37	0.527	0.295	0.796	1.008 ± 0.003	1.008 ± 0.002	1.010 ± 0.002
Li_2SO_4	7.14	4.69	4.63	0.768	0.492	0.485	1.009 ± 0.003	1.010 ± 0.004	1.011 ± 0.003
CH_3COOLi	11.44	6.31	9.75	1.292	0.673	1.08	1.010 ± 0.001	1.010 ± 0.002	1.011 ± 0.002
LiNO_3	11.88	6.58	10.61	1.348	0.704	1.187	1.012 ± 0.002	1.012 ± 0.002	1.013 ± 0.002

2.6 萃取时间的研究

在萃取的优化实验条件下,取 1 g 不同的浸渍树脂和 10 mL 20 mmol/L LiSCN 溶液分别于振荡器中室温振荡 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0 h,萃取率的结果示于图 6。由图 6 可知:不同浸渍树脂萃取锂同位素具有相同的趋势,且随着时间的增加,锂的萃取率不断增大,最后趋近于平衡;HF15R 和 DF15R 萃取在 3.0 h 达到平衡,TF15R 萃取时间则为 2.5 h。与其他固液萃取锂同位素体系比较^[26],该浸渍树脂载体的孔径较大,锂离子更易进入和萃取剂进行络合发生萃取反应,所以该体系的萃取时间较短。

2.7 温度对萃取的影响

为了更好地研究浸渍树脂体系的影响因素,计算了体系相关的热力学参数来探究萃取的分配

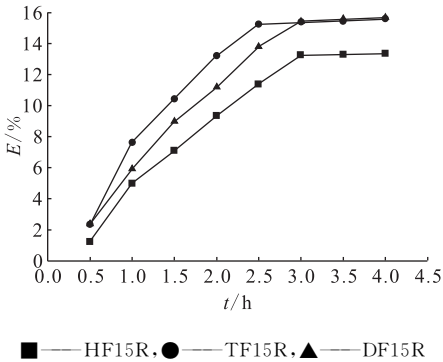


图 6 平衡时间对萃取分离的影响
Fig. 6 Effect of equilibrium time on extraction

系数随温度变化情况。将 10 mL 20 mmol/L LiSCN 溶液和 1 g 浸渍树脂置于不同的温度中进行萃取,以 $\lg K_d-1000/T$ 作图,得到一组很好的直线,

示于图 7。通过 Van't Hoff 方程(4),由图 7 中拟合直线的斜率计算得到萃取过程的焓变(ΔH)。

$$\lg K_d = -\frac{\Delta H}{2.303RT} + C \tag{4}$$

其中: R 为气体常数($8.314\text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$), C 为常数。萃取体系的自由能变化(ΔG)、熵变(ΔS)可以由以下热力学方程得到:

$$\Delta G = -RT\ln K_d = -2.303RT\lg K_d \tag{5}$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \tag{6}$$

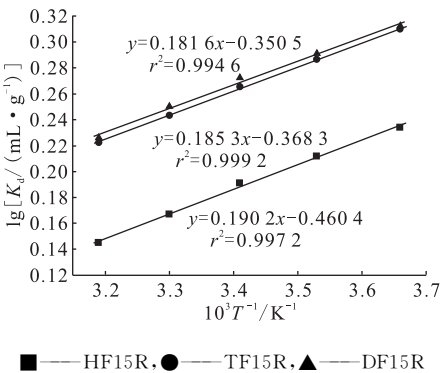


图 7 温度对浸渍树脂萃取的影响

Fig. 7 Effect of temperature on extraction

自由能变化(ΔG)、焓变(ΔH)和熵变(ΔS)的值列于表 2。由表 2 可知,各体系均是自发过程,而且温度对锂同位素的萃取分离系统影响不大。因此,所有实验均在室温下进行。

表 2 浸渍树脂体系萃取锂的热力学参数

Table 2 Thermodynamic parameters of impregnated resin extraction

树脂 (Impregnated resin)	$\Delta G/$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$\Delta H/$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$\Delta S/$ ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)
HF15R	-0.970	-3.676	-9.077
TF15R	-1.455	-3.548	-7.020
DF15R	-1.489	-3.477	-6.671

2.8 等温吸附方程

Langmuir 等温吸附方程是用来描述均一活性点的吸附剂表面发生的单分子层吸附。Langmuir 吸附方程如式(7):

$$q_e = \frac{q_{\max}bc_e}{1+bc_e} \tag{7}$$

式中: c_e 为萃取平衡时水相锂的浓度,mmol/L; q_e 是平衡时树脂吸附的金属离子的量,mmol/g; $q_{\max}$ 和 b 分别为 Langmuir 最大吸附容量和吸附能。不同的 IL15R 萃取的锂离子初始浓度范围为 5~40 mmol/L,在最优实验条件下进行萃取,Langmuir 等温吸附方程的线性表达式见式(8)。

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max}c_e} \tag{8}$$

研究离子液体浸渍树脂对锂同位素离子的吸附行为,使用上述公式可获得良好的线性,表明此萃取体系符合 Langmuir 等温吸附方程。离子液体浸渍树脂 Langmuir 吸附等温线示于图 8。

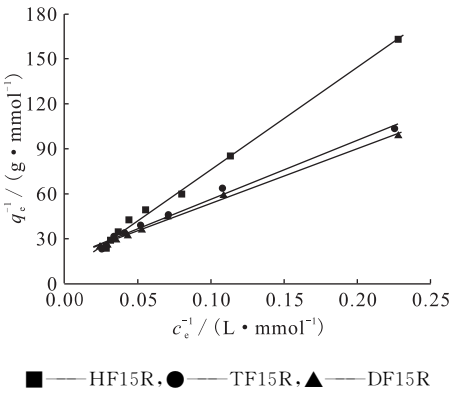


图 8 离子液体浸渍树脂 Langmuir 吸附等温线

Fig. 8 Langmuir adsorption isotherms of impregnated resins

不同离子液体的浸渍树脂的吸附等温方程如下:

HF15R: $1/q_e=683.73/c_e+8.0184(r^2=0.9924)$,
 $q_{\max}=0.124\text{ mmol/g}$
TF15R: $1/q_e=359.4/c_e+16.471(r^2=0.9896)$,
 $q_{\max}=0.061\text{ mmol/g}$
DF15R: $1/q_e=333.74/c_e+17.235(r^2=0.9921)$,
 $q_{\max}=0.058\text{ mmol/g}$

从以上可得知,最大吸附量值最大的为 HF15R,表明 HF15R 对锂离子具有最大的吸附效率。

2.9 浸渍树脂材料的重复利用

浸渍树脂的重复利用可以探究浸渍树脂稳定性。选用 20 mmol/L HCl 10 mL 来反萃已使用的浸渍树脂,用超纯水除去 HCl,将材料置于真空干燥箱中干燥 12 h,用于下一次萃取分离锂同位素实验。每种浸渍树脂循环利用 5 次的萃取结果列入表 3。由表 3 可知:随着萃取次数的增加,

Li⁺ 的萃取率降低幅度较小, HF15R、TF15R 和 DF15R 在 5 次循环之后, 萃取率分别下降了 1.23%、1.21%、1.06%。结果表明, 再生浸渍树脂可以用于 Li⁺ 同位素萃取分离的循环使用。

表 3 浸渍树脂的 5 次萃取/反萃
Table 3 Extraction recyclability through five extraction/stripping cycles

循环次数 (Cycle number)	E/%		
	HF15R	TF15R	DF15R
1	12.88	15.24	15.43
2	12.73	15.01	15.26
3	12.54	14.65	14.93
4	11.67	14.32	14.64
5	11.65	14.03	14.37

3 萃取体系机理

为了进一步研究萃取过程, 萃取机理示于图 9。由图 9 可知: 水相中的锂盐进入萃取相, 与树脂中固载的苯并 15-冠-5 形成络合物, 在萃取

相中, 络合物的阴离子与离子液体中的阴离子进行交换, 整个萃取反应如公式(9)、(10)所示:

$$\text{Li}^+ \text{Y}^-_{\text{(aq)}} + \text{B15}_{\text{(s)}} \rightleftharpoons [\text{Li}(\text{B15})]^+ \text{Y}^-_{\text{(s)}} \quad (9)$$

$$[\text{Li}(\text{B15})]^+ \text{Y}^-_{\text{(s)}} + \text{C}_8\text{mim}^+ \text{X}^-_{\text{(s)}} \rightleftharpoons [\text{Li}(\text{B15})]^+ \text{X}^-_{\text{(s)}} + \text{C}_8\text{mim}^+ \text{Y}^-_{\text{(s)}} \quad (10)$$

其中, Li⁺ Y⁻ 表示锂盐, B15 表示苯并 15-冠-5, C₈mim⁺ Y⁻ 表示离子液体, [Li(B15)]⁺ X⁻ 表示形成的络合物, aq 表示水相, s 表示萃取相。同位素富集过程实质是化学交换反应(式(11)), 即水相中的⁶Li⁺ 和浸渍树脂相中的⁷Li⁺ 发生交换, 致使⁷Li⁺ 富集于水相, 而⁶Li⁺ 富集于萃取相。

$${}^6\text{Li}^+ \text{Y}^-_{\text{(aq)}} + [{}^7\text{Li}(\text{B15})]^+ \text{X}^-_{\text{(s)}} \rightleftharpoons [{}^6\text{Li}(\text{B15})]^+ \text{X}^-_{\text{(s)}} + {}^7\text{Li}^+ \text{Y}^-_{\text{(aq)}} \quad (11)$$

苯并 15-冠-5 作为萃取剂, 对 Li⁺ 具有高选择性, 能有效的络合水相中的 Li⁺。XAD-7 树脂具有较大的表面积与均匀的孔道, 能使 Li⁺ 在水相与萃取相中自由进出; 同时, 离子液体作为稀释剂和协萃剂使体系的分配比增大, 形成的液膜增加了传质效率。结果证明, 浸渍树脂体系具有了较高的萃取率及锂同位素分离因子, 是一种绿色、高效的萃取体系。

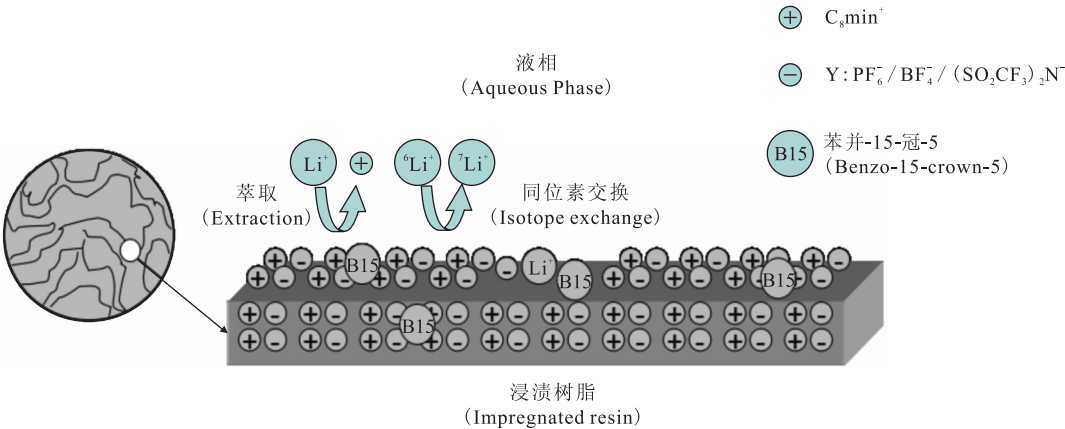


图 9 浸渍树脂萃取锂同位素体系机理

Fig. 9 Mechanism of impregnated resin for lithium isotope extraction

4 结 论

制备了不同离子液体与苯并 15-冠-5 浸渍的 XAD-7 树脂, 并应用于锂的萃取与锂同位素分离。通过对浸渍树脂的表征, 表明离子液体成功固定于树脂中且热稳定性良好。研究了水相初始 pH 值、锂盐阴离子、反应时间、温度对该萃取体系的影响。对萃取机理的研究表明, ⁶Li⁺ 富集于固相, 单级分离因子 α 最高达到 1.045±0.002。材料循环利用

实验表明, 该浸渍树脂可多次循环使用。高萃取效率、高分离因子、环境友好等优点使该浸渍树脂体系具有良好的锂同位素分离应用前景。

参考文献:

[1] 顾志国, 李在均, 杨杰. 锂同位素分离[J]. 化学进展, 2011, 23(9): 1892-1905.
[2] Lewis G N, Macdonald R T. The separation of lith-

- ium isotopes[J]. *J Am Chem Soc*, 1936, 58(2): 2519-2524.
- [3] Okuyama K, Okada I, Saito N J, et al. The isotope effects in the isotope exchange equilibria of lithium in the amalgam-solution system[J]. *Inorg Nucl Chem*, 1973, 35(8): 2883-2895.
- [4] Kim D W. Separation of lithium and magnesium isotopes by hydrous manganese(IV) oxide[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2002, 252(3): 559-563.
- [5] Takahashi H, Zhang Y H, Miyajima T, et al. Ion exchange properties and selectivity of lithium isotopes on ion exchangers in the hydrogen form prepared from $\text{LiTi}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 2$) [J]. *J Mater Chem*, 2006, 16(15): 1462-1469.
- [6] Sugiyama T, Sugiura K, Tanaka M, et al. Lithium isotope separation with displacement chromatography using crown ether resin immobilized on porous silica beads[J]. *Fusion Eng Des*, 2012, 87(7-8): 1186-1189.
- [7] Fang S Q, Fu L. Extractive separation of lithium isotopes by 4-tert-butylbenzo-15-crown-5[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 1994, 187(1): 25-32.
- [8] Otake K, Suzuki T, Kim H J, et al. Novel synthesis method of phenol type benzo-15-crown-5 ether resin and its application for lithium isotope separation[J]. *J Nucl Sci Technol*, 2006, 43(4): 419-422.
- [9] Haibara T, Odawara O, Okada M, et al. Enrichment of lithium-6 by countercurrent electromigration in molten lithium nitrate[J]. *J Electrochem Soc*, 1989, 136(4): 1059-1063.
- [10] Arisawa T, Suzuki Y, Maruyama Y, et al. Isotope separation by laser-enhanced chemical reaction[J]. *Chem Phys*, 1983, 81(1): 473-479.
- [11] Saleem M, Hussain S, Zia M A, et al. An efficient pathway for Li^6 isotope enrichment[J]. *Appl Phys*, 2007, 87(4): 723-726.
- [12] 刘华, 黄祚刚, 文珂, 等. 多齿络合法分离锂同位素的冠醚[J]. *有机化学*, 2014, 34(2): 316-324.
- [13] Kitazawa S, Kimura K, Yano H, et al. Lipophilic crown-4 derivatives as lithium ionophores[J]. *J Am Chem Soc*, 1984, 106: 6978-6983.
- [14] Pedersen C J. Cyclic polyethers and their complexes with metal salts[J]. *J Am Chem Soc*, 1967, 89: 7017-7036.
- [15] Nishizawa K, Ishino S, Watanabe H, et al. Lithium isotope separation by liquid-liquid extraction using benzo-15-crown-5[J]. *J Nucl Sci Technol*, 1984, 21(9): 694-701.
- [16] Anderson J L, Ding J, Welton T, et al. Characterizing ionic liquids on the basis of multiple solvation interactions[J]. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 14247-14254.
- [17] Eycken E, Appukkuttan P, Dhaen W, et al. High-speed microwave-promoted hetero-diels-alder reactions of 2(1H)-pyrazinones in ionic liquid doped solvents[J]. *J Org Chem*, 2002, 67(22): 7904-7907.
- [18] Zerth H M, Leonard N M, Mohan R S. Synthesis of homoallyl ethers via allylation of acetals in ionic liquids catalyzed by trimethylsilyl trifluoromethanesulfonate[J]. *Org Lett*, 2003, 5(1): 55-57.
- [19] Sel O, Kuang D, Thommes M, et al. Principles of hierarchical meso- and macropore architectures by liquid crystalline and polymer colloid templating[J]. *Langmuir*, 2006, 22: 2311-2322.
- [20] Tan Z Q, Liu J F, Pang L. Advances in analytical chemistry using the unique properties of ionic liquids[J]. *Trac-Trend Anal Chem*, 2012, 39: 218-227.
- [21] Yan H Y, Wang H. Recent development and applications of dispersive liquid-liquid microextraction[J]. *J Chromatogr A*, 2013, 1295: 1-15.
- [22] Zuo Y, Liu Y, Chen J, et al. The separation of cerium(IV) from nitric acid solutions containing thorium(IV) and lanthanides(III) using pure $[\text{C}_8\text{mim}]\text{PF}_6$ as extracting phase[J]. *J Chromatogr A*, 2008, 47(7): 2349-2355.
- [23] Zhou X, Xie P F, Wang J, et al. Preparation and characterization of novel crown ether functionalized ionic liquid-based solid-phase microextraction coatings by sol-gel technology[J]. *J Chromatogr A*, 2011, 1218: 3571-3580.
- [24] Sheng D, Ju Y H, Barnes C E. Solvent extraction of strontium nitrate by a crown ether using room-temperature ionic liquids[J]. *J Chem Soc Dalton Trans*, 1999: 1201-1202.
- [25] Xu J J, Li Z J, Gu Z G, et al. Green and efficient extraction strategy to lithium isotope separation with double ionic liquids as the medium and ionic associated agent[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2013, 295: 2103-2110.
- [26] Zhou W, Sun X L, Gu L, et al. A green strategy for lithium isotopes separation by using mesoporous silica materials doped with ionic liquids and benzo-15-crown-5[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2014, 300(2): 843-852.

- [27] Sun X L, Zhou W, Gu L, et al. Liquid-liquid extraction to lithium isotope separation based on room-temperature ionic liquids containing 2,2'-binaphthyl-diyl-17-crown-5 [J]. *J Nucl Sci Technol*, 2014, DOI: 10.1080/00223131. 2014.946454.
- [28] Dietz M L, Dzielawa J A. Ion-exchange as a mode of cation transfer into room-temperature ionic liquids containing crown ethers: implications for the greenness of ionic liquids as diluents in liquid-liquid extraction[J]. *Chem Commun*, 2001, 20: 2124-2125.
- [29] Draa M T, Belaid T, Benamor M, et al. Extraction of Pb (II) by XAD-7 impregnated resins with organophosphorus extractants[J]. *Sep Purif Technol*, 2004, 40: 77-86.
- [30] Sun X Q, Peng B, Ji Y, et al. The solid-liquid extraction of yttrium from rare earths by solvent (ionic liquid) impregnated resin coupled with complexing method[J]. *Sep Purif Technol*, 2008, 63: 61-68.
- [31] Bogaschenko T, Basok S, Kulygina C, et al. A practical synthesis of benzocrown ethers under phase-transfer catalysis conditions [J]. *Synthesis*, 2002, 15: 2266-2270.
- [32] Bonhote P, Dias A P, Papageorgiou N, et al. Hydrophobic highly conductive ambient-temperature molten salts[J]. *Inorg Chem*, 1996, 35: 1168-1178.
- [33] Huddleston J G, Visser A E, Reichert W M, et al. Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation [J]. *Green Chem*, 2001, 3(4): 156-164.
- [34] Tokuda H, Tsuzuki S, Susan M, et al. Physico-chemical properties and structures of room-temperature ionic liquids[J]. *J Phys Chem*, 2006, 110(6): 19593-19600.
- [35] Burrell A K, Del Sesto R E, Baker S N, et al. The large scale synthesis of pure imidazolium and pyrrolidinium ionic liquids[J]. *Green Chem*, 2007, 9: 449-454.
- [36] Pearson R G. Hard and soft acids and bases, HSAB, part 1: fundamental principles[J]. *J Chem Edu*, 1968, 45: 581-586.