

苯并-15-冠-5/离子液体体系液液萃取锂

束玉珍, 吴继宗, 邓惟勤, 钱红娟

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

摘要:以高同位素效应的苯并-15-冠-5(简称为 B15C5)为萃取剂,绿色稳定的 1-丁基-3-甲基咪唑双(三氟甲烷磺酰)亚胺盐(简称为 $[\text{C}_4\text{MIm}]\text{NTf}_2$)离子液体为溶剂,建立了 $\text{B15C5}-[\text{C}_4\text{MIm}]\text{NTf}_2/\text{LiA}$ (阴离子分别为双三氟甲基磺酸亚胺根 NTf_2^- 、三氟甲磺酸根 OTf^- 和 Cl^-)- H_2O 液液萃取体系以高效分离锂同位素。重点考察了体系平衡时间及冠醚浓度、锂盐浓度、温度和 pH 对分配比 D 的影响,结果表明:体系萃取平衡较快, $t \leq 30$ s;提高 B15C5 浓度和适当降低锂盐浓度有利于分配比 D 的提高,同等条件下分配比大小为 $\text{LiNTf}_2 > \text{LiOTf} > \text{LiCl}$,均远高于其他萃取体系;温度和 pH 对分配比无显著影响。此外,对络合物晶体的研究发现锂盐与 B15C5 均形成 1 : 1 络合物 $[\text{Li}(\text{B15C5})_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{NTf}_2)_2$,离子液体体系中 Li^+ 可能多数以阳离子交换方式萃入有机相。

关键词:苯并-15-冠-5;离子液体;锂萃取

中图分类号: O615.11 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2017)02-0151-07

doi: 10.7538/hhx.2017.39.02.0151

Liquid-Liquid Extraction of Lithium by Benzo-15-Crown-5/Ionic Liquid System

SHU Yu-zhen, WU Ji-zong, DENG Wei-qin, QIAN Hong-juan

China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(88), Beijing 102413, China

Abstract: By using high isotope effect extracting agent benzo-15-crown-5(B15C5) and green and stable solvent—ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide($[\text{C}_4\text{MIm}]\text{NTf}_2$), liquid-liquid extraction system $\text{B15C5}-[\text{C}_4\text{MIm}]\text{NTf}_2/\text{LiA}$ (anions were bis(trifluoromethylsulfonyl) imide(NTf_2^-), trifluoromethanesulfonate(OTf^-) and Cl^-)- H_2O was established to separate lithium isotopes efficiently. Equilibrium time, effect of concentration of B15C5 and lithium salts, temperature and pH on distribution coefficient(D) were examined. The results indicate: the extraction equilibrium are short, $t \leq 30$ s; increasing the concentration of B15C5 and reducing the concentration of lithium salts are conducive to improve the distribution coefficient(D). Under the same conditions, the order of the D is $\text{LiNTf}_2 > \text{LiOTf} > \text{LiCl}$, much higher than other extraction system; temperature and pH have no significant effect on the distribution coefficient. In addition, single crystal structure analysis of the complexes shows that all lithium salts are formed the same 1 : 1 complex as $[\text{Li}(\text{B15C5})_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{NTf}_2)_2$ with B15C5, indicating that Li^+ is most likely

extracted into organic phase by cation exchange process in ionic liquid system. The extraction system is efficient, green and has large capacity of lithium, it may have a high application value in industrial production.

Key words: benzo-15-crown-5; ionic liquid; lithium extraction

锂在自然界中存在两种稳定的同位素 ^6Li 和 ^7Li ,丰度分别为 7.53% 和 92.47%^[1],两者在核工业中都起着重要的作用。由于 ^7Li 中子吸收截面小,常用作反应堆中的传热介质和中子减速剂,高浓度的 $^7\text{LiOH}$ 还可以用来调节压水堆中冷却剂的 pH^[2-3]。 ^6LiH 可用于热中子屏蔽,富集度大于 90%的 ^6Li 可作为氚增殖剂用于实现 DT 核聚变反应^[4]。随着全球经济的高速发展,环境问题和能源危机不断加剧,绿色高效的聚变能成为各国开发热点,我国已将开发和利用核聚变能作为“核能发展规划”的第三步战略目标^[5]。因此,锂同位素分离尤其是 ^6Li 的富集对新型核能的开发和利用具有重要的意义。

锂同位素分离常见的方法有汞齐法、液液萃取法、离子交换色层法、分子蒸馏法、熔盐电解法、激光法、电磁法等。但目前应用于工业大规模生产的只有锂汞齐法,但汞齐法在分离过程中使用了大量的汞,对环境和人类安全造成了巨大威胁,因此各国都在寻找一种绿色高效的分离方法替代汞齐法。目前与汞齐法最相近的分离方法为冠醚液液萃取法,由于冠醚对锂同位素具有较好的选择性,因此该萃取体系一般可获得较高的同位素效应^[6-7],且同位素交换速度较快,反萃简便,易于回流倒相。但普通有机溶剂萃取分离体系存在的最大问题为体系分配比和交换容量较小,达不到工业生产要求,此外普通有机溶剂易挥发、有毒性、稳定性差。近年来,离子液体成为了绿色化学研究的热点,它具有难挥发、不易燃、对热稳定、能溶解多种化合物等优点^[8-9],作为一种性能优良的溶剂,与冠醚相结合在碱金属和碱土金属萃取中得到了广泛研究和应用^[10-13]。因此将离子液体取代传统有机溶剂,作

为稀释剂引入到冠醚萃取体系中,有望建立一种绿色高效便于工业应用的锂同位素分离体系。

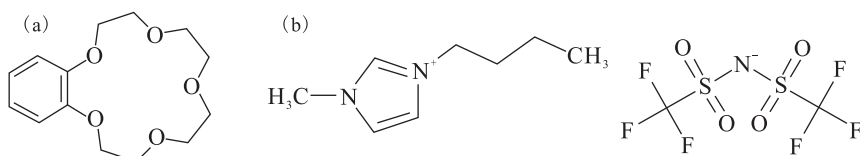
由于苯并-15-冠-5(B15C5,结构见图 1(a))孔径略大于锂离子直径,使锂离子更易进入冠醚环,且对 ^6Li 具有更高的选择性,因此对锂同位素表现出较好的萃取分离能力,且结构简单,易于合成,因此本工作选择 B15C5 为萃取剂,而 1-丁基-3-甲基咪唑双(三氟甲磺酰)亚胺盐($[\text{C}_4\text{MIm}]\text{NTf}_2$)离子液体(结构见图 1(b))具有低熔点、低粘度、高稳定性等优点,且对 B15C5 具有较高的溶解性,因此选为本体系的稀释剂,建立了 B15C5- $[\text{C}_4\text{MIm}]\text{NTf}_2$ /锂盐水溶液萃取分离体系。通过前期大量实验证实本体系具有较高的同位素分离能力,单级分离系数可达 1.025~1.045,因此单级分离系数不再是体系考察的重点,体系分配比 D 的提高更具有实际意义。因此本工作主要考察体系平衡时间并通过冠醚浓度、锂盐浓度、温度和 pH 条件对分配比 D 的影响来评估和优化体系性能,以获得更大的分配比和交换容量,并通过对配合物晶体结构的解析来探讨 Li^+ 在该体系中的萃取机理。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

U-2900 紫外-可见分光光度计,日本日立公司;台式 pH 计,梅特勒-托利多公司;Burker Smart Apex II 单晶 X 射线衍射仪,德国 Bruker 公司;800 型离心沉淀机,上海手术器械厂;Gemini 2 旋转流变仪,英国马尔文仪器公司。

苯并-15-冠-5、三氟甲磺酸锂、双三氟甲基磺酸亚胺锂,以上均为分析纯,阿法埃莎化学有限公



(a)——苯并-15-冠-5, (b)——1-丁基-3-甲基咪唑双(三氟甲磺酰)亚胺盐($[\text{C}_4\text{MIm}]\text{NTf}_2$)

图 1 苯并-15-冠-5 和 $[\text{C}_4\text{MIm}]\text{NTf}_2$ 离子液体的结构

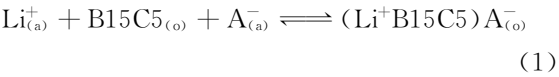
Fig. 1 Structures of benzo-15-crown-5 and $[\text{C}_4\text{MIm}]\text{NTf}_2$

司;1-丁基-3-甲基咪唑双(三氟甲烷磺酰)亚胺盐,纯度不小于 99%,中国科学院兰州化学物理研究所;GSB 04-1734-2004 锂标准溶液,国家有色金属及电子材料分析测试中心;钽试剂,苯-2-肿酸钠-(1 偶氮)二羟基萘-3,6-二磺酸钠(钽试剂),化学纯,市售;氢氧化钾、盐酸、硝酸、30%过氧化氢(质量分数),以上均为分析纯,北京化工厂;乙醇和氯化锂,分析纯,国药集团化学试剂有限公司。实验所用水均为超纯水(电阻率为 18.2 MΩ·cm)。

1.2 实验方法

萃取过程:将萃取剂 B15C5 溶于[C₄MIm]NTf₂ 离子液体配成一定浓度有机相,与水相锂盐溶液按相比 1:1 混合摇匀 10 min 后离心分相,测定两相锂含量,计算分配比 *D*。

液液萃取反应如式(1):



D 计算如式(2):

$$D = \frac{c_{\text{o}}(\text{Li})}{c_{\text{a}}(\text{Li})}$$
(2)

式中:*c*_o(Li)和 *c*_a(Li)分别为交换平衡后有机相和水相锂浓度。其中两相中锂的含量用紫外可见分光光度法测定,具体步骤参见文献[14]。

单晶的制备和测定:由于离子液体蒸汽压极低,无法通过溶剂挥发法获得晶体,因此本工作采用降温法从有机相获得晶体。具体方法为:用 1.5 mol/L 的 B15C5/C4 离子液体萃取高浓锂盐, LiCl、LiNTf₂ 和 LiOTf 的浓度分别为 2、3 mol/L和 4 mol/L,温度为 40 ℃,充分交换后恒温静置分相,取有机相于室温(15~20 ℃)静置数日后形成无色透明晶体。用单晶 X 射线衍射仪收集晶体数据,晶体结构用 SHELXL 程序解出。

2 结果与讨论

2.1 萃取平衡

20 ℃下,用 1 mol/L B15C5/[C₄MIm]NTf₂ 有机相萃取 1 mol/L 锂盐溶液,相比为 1:1,按不同时间混合后迅速离心分相,不同萃取时间下分配比的变化列入表 1。由 *D* 的变化可知, LiNTf₂、LiCl 和 LiOTf 达萃取平衡所需时间均不大于 30 s;而传统有机溶剂体系如(4-叔丁基苯并-15-冠-5)-C₆H₅I/LiClO₄-H₂O^[15]和 B15C5-CHCl₃/Li-H₂O^[16]体系达到萃取平衡所需时间也小于 30 s,因此,虽然离子液体体系粘度高于传统有机溶剂体系,但

萃取平衡较快,满足体系交换要求。

表 1 萃取平衡
Table 1 Extraction equilibrium

交换时间/s	<i>D</i>		
	LiNTf ₂	LiOTf	LiCl
10	1.68	0.60	0.30
30	2.11	0.66	0.37
60	2.14	0.66	0.37
180	2.18	0.67	0.37
300	2.14	0.67	0.37

注:*t*=20 ℃,1 mol/L B15C5/[C₄MIm]NTf₂,1 mol/L 锂盐溶液,相比为 1:1

2.2 B15C5 和锂盐浓度对分配比的影响

在 20 ℃下,按相比 1:1,分别用不同浓度的 B15C5/[C₄MIm]NTf₂ 离子液体萃取 2 mol/L 锂盐溶液,分配比 *D* 随 B15C5 浓度的变化列入表 2。由表 2 可知, LiNTf₂、LiCl 和 LiOTf 的分配比均随着 B15C5 初始浓度的增加而增加,与文献[17]中冠醚浓度的影响规律一致,当 B15C5 为 1.5 mol/L 时 LiNTf₂ 分配比可达 1.2,同等条件下三种锂盐分配比大小为 LiNTf₂>LiOTf>LiCl。

表 2 B15C5 浓度对分配比的影响
Table 2 Effect of B15C5 concentration on distribution coefficient

B15C5 浓度/ (mol·L ⁻¹)	<i>D</i>		
	LiNTf ₂	LiOTf	LiCl
0.1	0.22	0.058	0.03
0.5	0.37	0.23	0.11
1.0	0.72	0.46	0.24
1.5	1.20	0.65	-

注:*t*=20 ℃,相比 1:1,2 mol/L 锂盐溶液

在 20 ℃下,按相比 1:1,用 1 mol/L 的 B15C5/[C₄MIm]NTf₂ 离子液体分别萃取不同浓度的锂盐溶液,分配比 *D* 随锂盐浓度的变化列入表 3。由表 3 可知,体系分配比随着锂盐浓度的增加而降低,当锂盐浓度从 0.5 mol/L 升至 3 mol/L时, LiNTf₂ 的分配比从 6.8 降至 0.52, LiCl 从 0.62 降至 0.13, LiOTf 从 1.1 降至 0.37。

综上可知,锂盐和冠醚浓度对分配比 *D* 均有显著影响,提高有机相中 B15C5 浓度和适当降低水相锂盐浓度均有利于提高体系的分配比。不同锂盐阴离子对体系分配比也有显著影响,大的有机阴离子更有利于分配比的提高,小的无机阴离

子 Cl^- 分配比最低,但也远高于同等条件下普通有机溶剂萃取体系(如 $\text{B15C5-CHCl}_3/\text{LiCl-H}_2\text{O}$ 体系,当 B15C5 为 0.186 mol/L , LiCl 为 2 mol/L 时,分配比仅为 1.62×10^{-5} ^[16];而 0.3 mol/L 开链冠醚 $\text{PAIV-40\%正辛醇-60\%磺化煤油}$ 体系萃取 1 mol/L LiCl 时分配比也仅为 8.40×10^{-4} ^[18])。此外,交换后有机相锂浓度与锂盐和冠醚初始浓度呈正相关,而有机相锂浓度是决定体系交换容量和效率的重要因素,汞齐法分离的高效性除了与较高的单级分离系数有关外,还与其高容量有关,本工作中 LiNTf_2 和 LiOTf 体系在合适条件下有机相锂浓度均可达 0.6 mol/L 以上,具有建立大容量交换体系的基础。至今许多冠醚液液交换体系未达工业生产要求最主要原因之一是分配比和有机相锂容量较低,体系分离效率达不到级联的要求,而本体系选择合适的冠醚和锂盐浓度可获得较高的分配比和单级分离系数。

表 3 锂盐浓度对分配比的影响

Table 3 Effect of lithium concentration on distribution coefficient

锂盐浓度/ (mol · L ⁻¹)	D		
	LiNTf ₂	LiOTf	LiCl
0.5	6.8	1.1	0.62
1.0	2.3	0.66	0.35
2.0	0.76	0.46	0.22
3.0	0.52	0.37	0.13

注: $t=20\text{ }^\circ\text{C}$,相比 $1:1$, 1 mol/L 的 $\text{B15C5}/[\text{C}_4\text{MIm}]\text{NTf}_2$ 离子液体

2.3 温度对分配比的影响

按 $1:1$ 相比,用 $1\text{ mol/L B15C5}/[\text{C}_4\text{MIm}]\text{NTf}_2$ 离子液体在不同温度下萃取 1 mol/L 锂盐溶液,体系分配比 D 随温度的变化列入表 4。由表 4 可知:在常用的操作温度范围内,温度的波动对分配比 D 无显著影响。一般温度越低越有利于提高同位素效应^[19],但在低温下有机相粘度较大(见图2),流

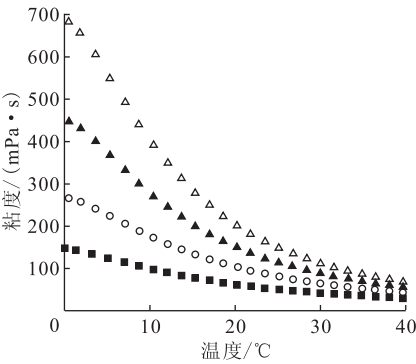
表 4 温度对分配比的影响

Table 4 Effect of temperature on distribution coefficient

温度/ $^\circ\text{C}$	D		
	LiNTf ₂	LiOTf	LiCl
10	1.9	0.72	0.39
20	2.0	0.68	0.39
30	1.9	0.71	0.38

注: $1:1$ 相比, $1\text{ mol/L B15C5}/[\text{C}_4\text{MIm}]\text{NTf}_2$ 离子液体, 1 mol/L 锂盐溶液

动性变差,会降低体系交换效率,因此考虑粘度及分离效果,工业上适宜的操作温度可选 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 左右。



$c(\text{B15C5}),\text{mol/L}:\blacksquare\text{---}0,\bigcirc\text{---}0.5,\blacktriangle\text{---}0.8,\triangle\text{---}1.2$
图 2 不同浓度 $\text{B15C5}/[\text{C}_4\text{MIm}]\text{NTf}_2$ 离子液体混合液的粘度-温度曲线

Fig. 2 Viscosity curves of various concentration of $\text{B15C5}/[\text{C}_4\text{MIm}]\text{NTf}_2$ solution at different temperatures

2.4 pH 对分配比的影响

已有的研究^[18,20]表明, pH 对冠醚萃取分离体系的分配比影响较大,因此 pH 是萃取分离体系需重点考察的条件之一。前期研究表明,体系在碱性条件下稳定性下降,因此以下仅考虑中性和弱酸性条件下分配比的变化。在 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 下按相比 $1:1$,用 $1\text{ mol/L B15C5}/[\text{C}_4\text{MIm}]\text{NTf}_2$ 离子液体萃取不同酸度的 1 mol/L LiCl 溶液,分配比随 pH 的变化列入表 5。由表 5 可知, LiCl 初始溶液 pH 在 $1\sim 7$ 变化时,分配比无显著变化。金建南等^[18]对 $\text{PAIV-40\%正辛醇-60\%磺化煤油/LiBr-H}_2\text{O}$ 体系的研究显示, $\text{pH}=3$ 时分配比最小,而 H^+ 浓度在 $0.1\sim 2.0\text{ mol/L}$,分配比却随着酸度的增加而增加。因此, pH 对不同体系分配比具有不同的影响,这可能是由萃取机理的差异引起的,传统有机溶剂萃取体系为中性络合物萃取方式,而离子液体萃取体系可能存在阳离子交换萃取方式,因此本体系在中性及弱酸性条件下,

表 5 pH 对 LiCl 体系分配比的影响

Table 5 Effect of pH on distribution coefficient

pH	D	pH	D
1	0.37	5	0.36
2	0.36	6	0.36
3	0.36	7	0.36
4	0.36		

注: $20\text{ }^\circ\text{C}$,相比 $1:1$, $1\text{ mol/L B15C5}/[\text{C}_4\text{MIm}]\text{NTf}_2$ 离子液体, 1 mol/L LiCl 溶液

分配比受锂盐溶液 pH 的影响甚微,初始锂盐的 pH 可在较宽范围内选择。

2.5 有机相的反萃

反萃是回流倒相的必要过程,需将流出交换单元的有机相中的锂彻底转入水相,再通过浓缩返回交换单元。反萃剂需简单易得,不引入杂质,因此本工作选纯水为反萃剂,用 10 倍体积的水经多次反萃将有机相中锂转移至水相,反萃曲线示于图 3。由图 3 可知,经 4 次反萃,可将 99% 锂盐转入水相,且反萃过程中两相清晰,易分相,无界面污物,无乳化、沉淀等现象,因此该离子液体萃取体系反萃过程无技术障碍。

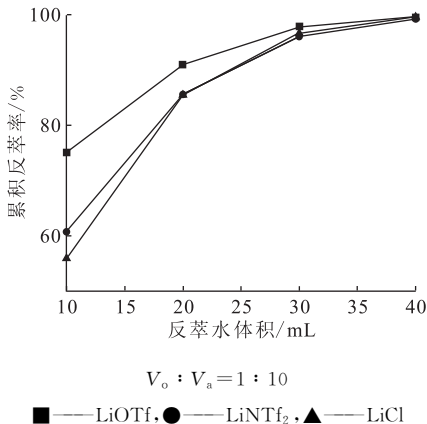


图 3 反萃水体积与累积反萃率曲线
Fig. 3 Curves of stripping efficiency at different volumes of water

2.6 离子液体中配合物晶体结构的研究

LiCl、LiNTf₂ 和 LiOTf 溶液与 B15C5/[C₄MIm]⁺NTf₂⁻ 交换后的含锂有机相通过降温结晶后均获得了单晶,经 XRD 分析,三种锂盐析出的单晶均为同一种晶体,该配合物的晶体结构示于图 4,晶体数据列于表 6。根据晶体数据和结构图可知,配合物由阳离子 [Li₄(B15C5)₄(OH)₂(H₂O)]²⁺ 和阴离子 NTf₂⁻ 构成,该配合物晶体属三斜晶系、P-1 空间群。其中阳离子 [Li₄(B15C5)₄(OH)₂(H₂O)]²⁺ 为四聚物,由于 Li⁺ 直径小于 B15C5 空穴直径,因此在空穴中央与 B15C5 环上五个氧原子配位,形成 1 : 1 络合物,Li⁺ 之间通过与 OH⁻ 和 H₂O 中氧原子连接形成夹心结构,其中 Li1、Li2 之间和 Li3、Li4 之间通过 OH⁻ 中氧原子连接, Li2、Li3 之间通过 H₂O 中氧原子连接。配合物 [Li₄(B15C5)₄(OH)₂(H₂O)](NTf₂)₂ 的晶胞结构示于图 5。由图 5 可知,该配合物晶体为二维层

状结构,阳离子 [Li₄(B15C5)₄(OH)₂(H₂O)]²⁺ 之间通过弱相互作用平行排列在外层,而阴离子 NTf₂⁻ 则夹在阳离子层中间,该层状结构与文献[20]中 Li 与 B15C5 和 PF₆⁻ 形成的晶体结构相似。

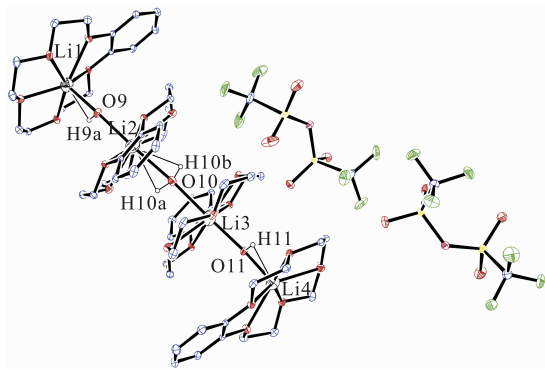
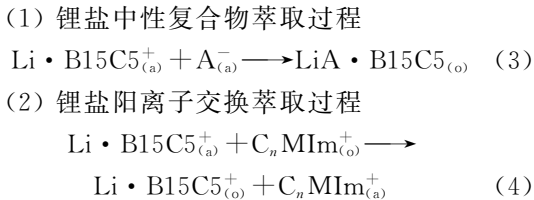


图 4 配合物 [Li₄(B15C5)₄(OH)₂(H₂O)](NTf₂)₂ 的晶体结构
Fig. 4 Crystal structure of the complex [Li₄(B15C5)₄(OH)₂(H₂O)](NTf₂)₂

三种锂盐经萃取交换后在离子液体中获得的晶体均为同一种晶体,而文献[20]中锂盐与结合了 B15C5 和离子液体的介孔硅胶交换后,络合物晶体的阴离子也同为离子液体阴离子,因此在离子液体体系中,锂离子萃入有机相的方式可能存在两种,分别为中性复合物萃取和离子交换萃取,两种萃取过程示于图 6, B15C5 在两相接触时进入水相并与 Li⁺ 络合,络合阳离子与锂盐阴离子形成离子对从水相进入有机相,此外,水中络合阳离子还可能与有机相中离子液体阳离子进行交换,锂盐阴离子不参与该萃取过程。两种萃取反应见式(3)、(4)。



以上两种萃取过程可能同时存在,并因锂盐对阴离子种类不同而比例有所差异,由不同锂盐分配比大小可知,当锂盐对阴离子为 NTf₂⁻ 时表现出较高分配比,与无机小阴离子 Cl⁻ 存在显著差异,这可能是由两者萃取机理的差异引起的,NTf₂⁻ 为有机大阴离子,且与离子液体阴离子相同,因此水中络合阳离子易与 NTf₂⁻ 形成中性络合物萃入有机相,且析出晶体为 [Li₄(B15C5)₄(OH)₂(H₂O)](NTf₂)₂;而当对阴离子为无机小阴离子 Cl⁻ 时则难以形成稳定的

表 6 配合物 $[\text{Li}_4(\text{B15C5})_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{NTf}_2)_2$ 的晶体数据
Table 6 Crystal parameters of the complex $[\text{Li}_4(\text{B15C5})_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{NTf}_2)_2$

经验分子式 (Empirical formula)	相对分子质量 (Formula weight)	T/K	晶系,空间群 (Crystal system, space group)	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$\alpha/(\text{^\circ})$
$\text{C}_{60}\text{H}_{84}$ $\text{F}_{12}\text{Li}_4\text{N}_2\text{O}_{31}\text{S}_4$	1 713. 29	100(2)	三斜晶系 (Triclinic), $P-1$	12. 022(9)	15. 557(12)	22. 252(18)	22. 252(18)
空间群							
$\beta/(\text{^\circ})$	$\gamma/(\text{^\circ})$	$V/\text{\AA}^3$	Z ,计算密度 (Calculated density)/ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	吸收系数 (Absorption coefficient)/ mm^{-1}	$F(000)$	晶体尺寸 (Crystal size)/ mm	$\theta/(\text{^\circ})$
89. 989(15)	67. 941(12)	3 786(5)	3 786(5)	0. 240	1 780	$0. 500\times$ $0. 500\times$ $0. 400$	1. 558~ 27. 609
h,k,l 范围 (Limiting indices)	独立衍射点收集 (Reflections collected/ unique)	数据限制性 参数(Data/ restraints/ parameters)	F^2 拟合度 (Goodness-of- fit on F^2)	可观测衍射点的 残差因子 R 值 (Final R indices)	全部衍射点的 残差因子 R 值 (R indices (all data))	$[I>2\sigma(I)]$	
$-13\leq h\leq 15$, $-20\leq k\leq 20$, $-22\leq l\leq 28$	25 477/17 238 [$R(\text{int})=$ 0. 068 6]	17 238/5/1 030	0. 980	$R1=0. 076\ 0$, $wR2=0. 196\ 8$	$R1=0. 107\ 4$, $wR2=0. 226\ 1$		

注:1 $\text{\AA}=0. 1\ \text{nm}$

中性络合物进入有机相,络合阳离子主要可能以阳离子交换的方式进入有机相,若以阳离子交换为主,则进入有机相的锂盐阴离子较少,因此最终析出的

络合物晶体也为 $[\text{Li}_4(\text{B15C5})_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{NTf}_2)_2$ 。

3 结 论

以 B15C5 为萃取剂、绿色稳定的 $[\text{C}_4\text{MIm}]$ NTf₂ 离子液体为稀释剂所建立的锂同位素液液萃取分离体系具有较优的性能:虽然有机相粘度稍高,但萃取平衡速度较快,与传统液液萃取体系无异;通过调节 B15C5 和锂盐浓度体系可获得较高的分配比,其中 LiNTf₂ 的 D 值可达 6. 8,且 LiNTf₂ 和 LiOTf 有机相锂浓度均可达到 0. 6 mol/L 以上,有望建立高效大容量的交换体系;温度对体系 D 值影响不大,适宜的操作温度可选 20 $^\circ\text{C}$ 左右;pH 在 1~7 范围内对 D 值无显著影响。此外对络合物晶体的研究发现,锂盐与 B15C5 均形成 1: 1 络合物,离子液体体系中 Li⁺ 可能多数以阳离子交换方式萃入有机相。B15C5- $[\text{C}_4\text{MIm}]\text{NTf}_2$ /锂盐萃取体系对锂同位素分离具有高效、绿色、大容量等优点,具有工业化应用前景。

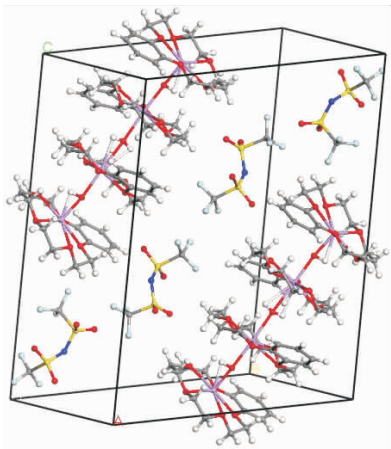


图 5 配合物 $[\text{Li}_4(\text{B15C5})_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{NTf}_2)_2$ 的
晶胞结构

Fig. 5 Crystal unit cell structure of the complex
 $[\text{Li}_4(\text{B15C5})_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{NTf}_2)_2$

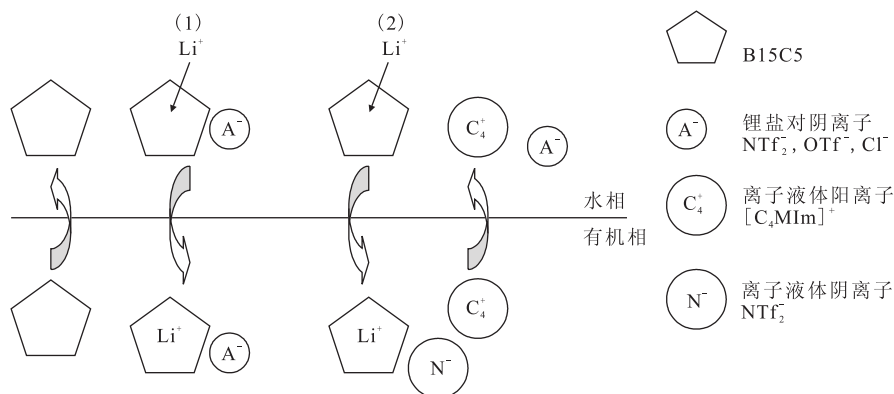


图6 冠醚-离子液体液液萃取锂的机理

Fig. 6 Mechanism of liquid-liquid extraction for lithium on crown ether-ionic liquid system

参考文献:

- [1] Michiels E, Bikvre P D. Absolute isotopic composition and the atomic weight of a natural sample of lithium[J]. *Inr J Mass Spectrom Ion Phys*, 1983, 49(2): 265-274.
- [2] 李廷伍. 化学交换法分离锂同位素[J]. *原子能科学技术*, 1990, 24(2): 87-90.
- [3] Nishizawa K, Watanabe H, Ishino S, et al. Lithium isotope separation by cryptand (2B, 2, 1) polymer[J]. *J Nucl Sci Technol*, 1984, 21(2): 133-138.
- [4] Rhinehammer T B, Wittenberg L J. Evaluation of fuel resources and requirements for the magnetic fusion energy program, MLM-2419[R]. *Miamisburg Ohio (USA): Mound Lab*, 1978.
- [5] 潘传红. 国际热核实验反应堆(ITER)计划与未来核聚变能源[J]. *物理*, 2010, 39(6): 375-378.
- [6] Nishizawa K, Takano T, Ikeda I, et al. Extractive separation of lithium isotopes by crown ethers[J]. *Sep Sci Technol*, 1988, 23(4&5): 333-345.
- [7] 束玉珍, 吴继宗, 邓惟勤. 冠状化合物在锂同位素分离中的应用[J]. *核化学与放射化学*, 2015, 37(1): 12-17.
- [8] 李汝雄. 绿色溶剂-离子液体的合成与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 20-27.
- [9] Rogers R D, Seddon K R. Ionic liquids-solvents of the future[J]. *Science*, 2003, 302(5646): 792-793.
- [10] Dai S, 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, 8: 1201-1202.
- [11] Visser A E, Swatloski R P, Reichert W M, et al. Traditional extractants in nontraditional solvents: groups 1 and 2 extraction by crown ethers in room-temperature ionic liquids[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2000, 39(10): 3596-3604.
- [12] 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.
- [13] Dietz M L, Stepinski D C. A ternary mechanism for the facilitated transfer of metal ions into room-temperature ionic liquids (RTILs): implications for the "Greenness" of RTILs as extraction solvents[J]. *Green Chem*, 2005, 7(10): 747-750.
- [14] 张丽华, 刘焕良, 宋游. 冠醚分离锂同位素工艺中锂的分光光度分析[J]. *原子能科学技术*, 2006, 40(2): 206-211.
- [15] 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): 142-147.
- [16] 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.
- [17] 傅立安, 方胜强. 多醚液-液萃取体系中各种因素对锂的热力学同位素效应的影响[J]. *核化学与放射化学*, 1989, 11(3): 142-148.
- [18] 金建南, 王全基, 孟明礼, 等. 用开链冠醚 PAIV 溶剂萃取分离锂同位素[J]. *四川大学学报(自然科学版)*, 1999, 36(5): 903-906.
- [19] 丘陵. 化学法分离同位素原理[M]. 北京: 原子能出版社, 1990: 31.
- [20] 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: 843-852.