

溶剂萃取分离锂同位素研究

I. 苏丹 I-中性配位体协萃体系萃取 分离锂同位素效应

陈耀焕 严金英 吴甫炳 叶伟贞 冯涵真 赵恩谊
孙桂云 龙海燕 陈胜备 戴浦兴* 袁群 盛怀禹

(中国科学院上海有机化学研究所)

文章报导了苏丹 I(1-苯基偶氮-2-萘酚)-中性配位体协同萃锂过程中的同位素分离效应。不同协萃剂呈现不同的分离效应,其中苏丹 I-TOPO-二甲苯体系的 α 达 1.009 ± 0.001 ,有机相富集重同位素 ^7Li 。螯合剂,协萃剂和稀释剂对同位素分离效应的贡献作了讨论。实验结果表明螯合剂结构起主要作用,协萃剂结构亦有明显效应,而稀释剂则关系不大。此类体系的萃取和交换平衡速度很快,属于扩散控制的萃取体系。

关键词 锂,同位素分离,协同萃取。

前 言

自然界存在的稳定性锂同位素—— ^6Li 和 ^7Li 由于它们各自具有独特核反应性能,在核材料中占有重要地位,因而对它们的分离是近四十年来受人重视的研究课题。文献中曾报导过不少分离技术,诸如电磁法、分子蒸馏法、电迁移法和各种化学交换法^[1,2],七十年代激光分离法亦作过尝试^[3],但迄今文献报导结果表明,这些方法尚停留在实验室研究阶段,只有汞齐化学交换法美国橡树岭实验室曾报道具有较高的分离系数,并已成为一种成熟的分离工艺^[4]。但显而易见此工艺由于大量汞的应用会带来许多问题,尤为突出的是汞污染,因而许多国家目前仍十分关注地从事无汞分离工艺的研究。有工业前景的新方法中,通过络合化学交换过程的溶剂萃取分离法曾受到特别重视,然而尚未见到满意的报道^[5-16]。

由于 ^6Li 和 ^7Li 同位素的核外电子结构完全相同,仅是核质量数上的差异,因而分离极为困难。根据同位素分离的特点,一种适用于锂同位素分离工艺的溶剂萃取体系必须具备下列条件: i) 有较高的分离系数(α); ii) 两相间同位素交换反应速度快; iii) 萃取和反萃取的转相方便,有效且经济; iv) 有机相中锂浓度大; v) 构成萃取体系有机相的萃取剂和稀释剂具有一定的化学稳定性,运转过程中溶解等损失少,低毒或无毒,且来源充沛和价廉等。因而要找出一个适用于分离工艺的体系是十分艰巨的。

我们曾报道苏丹 I-中性配位体协萃体系具有从碱性水溶液中选择性萃锂的优异性

* 协作单位。

能^[17], 并研究了它们的萃取机理^[18]。苏联 Розен 等^[11]曾指出一种萃取体系对同族元素如锂与钠的分离性能与同位素分离效应具有内在的联系, 因此进一步考察苏丹 I 体系的同位素分离效应引起我们很大兴趣。同样苏丹 I 作为一种新型氧-氮配位萃锂整合剂与 Lee^[13]所报导的二苯甲酰甲烷——一种氧-氧配位 β -双酮整合剂以及各类协萃剂在结构上的不同将导致同位素分离效应上的差异是探索结构-性能关系, 进而了解络合化学交换分离锂同位素规律的一个很好的模型。为此, 我们研究了这类体系在锂同位素分离方面的可能性, 重点讨论了各种结构协萃剂和稀释剂对苏丹 I 整合中性配位协萃体系分离锂同位素的效应。结果表明这种新的协萃体系不仅具有优异的萃锂性能, 而且呈现较大的同位素分离效应, 其中苏丹 I-三辛基氧化膦-二甲苯/LiOH-LiCl 水溶液体系的分离系数(α)达 1.009 ± 0.001 。

实验部分

1. 物 料

整合剂苏丹 I(即 1-苯基偶氮-2-萘酚)和稀释剂系化学试剂。各种中性协萃剂为本实验室合成, 见[17]。LiOH 和 LiCl 均为含 ^6Li 丰度 ~ 50 原子%的物料, α 测定用的 NH_4F 为 A.R 级试剂。

2. 分 析

锂浓度分析等见[17], 分离系数(α)用晶体密度法测定^[19]。

3. 单级同位素萃取分离实验

将一定配比有机相和水相以一定相比在分液漏斗内室温振荡平衡半小时, 待两相分层并澄清后, 仔细分离两相。有机相用 1 mol/l HCl 等体积反萃, 反萃水相经滤纸过滤于小烧杯内, 置于电炉上将水蒸发至干, 并使少量溶剂之有机相炭化, 再用适量水溶解 LiCl, 过滤, 滤液在玻棒搅动下加适量 5 mol/l NH_4F , 析出 LiF 沉淀, 放置 1 小时后, 将沉淀过滤, 并用蒸馏水洗涤三次, 100°C 烘干。另取适量水相以相似方法制成 LiF, 然后在特制的电炉内分别拉出 LiF 单晶, 经洗涤, 整形和干燥处理后, 两相制得的晶体在溴仿和戊醇配成的介质中测出它们平衡时的温差, 按下述公式计算 α 值^[19]。一般正常测定误差为 $\pm 0.05-0.1\%$ 。

$$\alpha - 1 - \epsilon = \frac{k}{C(1-C)} \cdot \Delta T - K \cdot \Delta T.$$

(式中 ϵ 为富集系数; $k=2.11$; C 为物料 ^6Li 同位素浓度)。

结果和讨论

1. 苏丹 I-三辛基氧化膦协萃体系的同位素分离效应

(1) 单级分离效果 此体系的萃取反应如下^[17,18]



(HA指苏丹I, L为中性配位体, 下标“水”和“有”分别表示水相和有机相。) 我们以0.2 mol/l HA-0.4 mol/l TOPO-二甲苯为有机相与不同浓度LiOH-LiCl水相萃取平衡, 测得单级分离系数(α)值列于表1, 平均值为 1.009 ± 0.001 , 较Lee报导的HDBM-TOPO-十二烷体系的 α 高二倍, 富集方向一致, Li^6 富集在水相。

(2) 二级分离结果 为了进一步验证单级实验结果, 我们按图1所示实验条件进行了二级分离效应测定。

表1 苏丹I-TOPO-二甲苯体系单级分离系数

序号	水相		相比, 有/水(体积)	分离系数, α
	$[\text{Li}^+]/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$[\text{OH}^-]/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$		
1	2.5	1.44	2	1.008
2	2.5	1.44	2	1.008
3	2.5	1.44	2	1.009
4	2.5	1.44	2	1.007
5	1.0	0.2	1	1.009
6	1.0	0.2	1	1.011
7	1.0	0.2	1	1.010
8	1.0	0.2	1	1.010

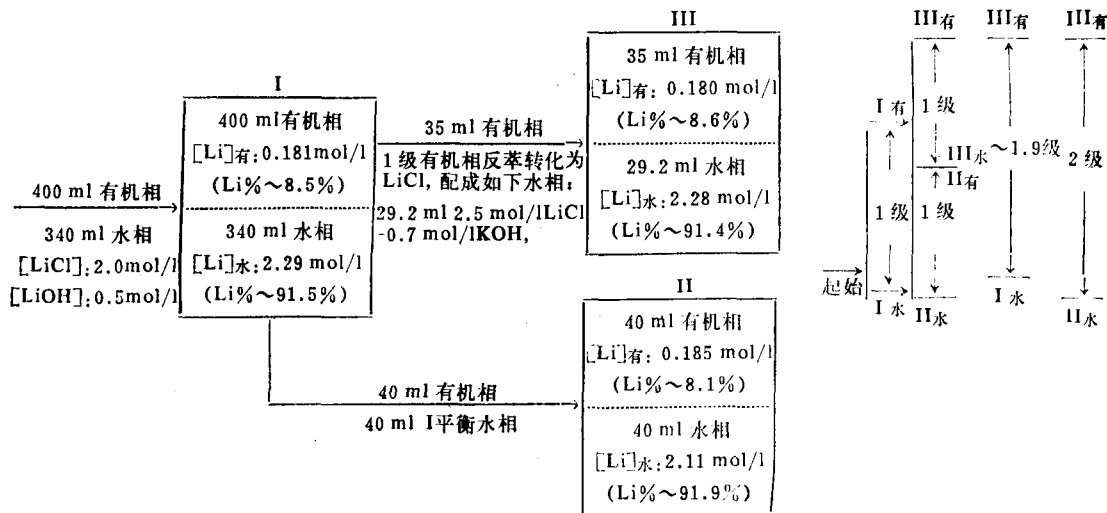


图1 二级 α 测定示意图

由图1可知, 在每次两相平衡中, 锂物料分配为 $M_{有}: M_{水}=1:9$, 因而1级 α 在两相分配为有机相0.9级, 水相0.1级。由 $\text{I}_{有}$ 和 $\text{II}_{水}$ 一对晶体组成0.1级左右; $\text{II}_{有}$ 和 $\text{II}_{水}$ 一对晶体组成1级; $\text{III}_{有}$ 和 $\text{I}_{水}$ 一对晶体组成 ~ 1.9 级, 实验结果示于表2。数据表明本萃取体系同位素可以富集叠加。

(3) 稀释剂效应 苏丹I-TOPO协同萃取中, 稀释剂对锂的萃取分配有明显的效应^[17], 随溶剂极性提高萃取率相应降低。为此我们比较了若干中性配位体协萃体系的不同稀释剂对 α 的影响, 从测得结果(表3)尚没有看到明显的溶剂效应。这与萃取过程中的同位素效应理论分析一致^[2], 因为稀释剂直接涉及萃取络合物的分配, 而不影响萃取络

表 2 苏丹 I-TOPO-二甲苯体系二级 α 测定结果

测定晶体组合	I水-II水	II有-II水	III有-I水
实测 e	~0.001	0.0087	0.015
级数	~0.1	1	~1.9
α	~1.010	1.009	~1.008

表 3 稀释剂对苏丹 I 协萃体系 α 值的影响*

协萃剂	磷酸三正丁酯 (TBP)		二苯基膦三正丁酯 (DBBP)		三辛基氧化膦 (TOPO)	
	四氯化碳	二甲苯	环己烷	二甲苯	甲基环己酮	二甲苯
稀释剂						
单级测定次数	2	2	2	1	3	8
α^*	1.005	1.004	1.006	1.007	1.008	1.009

* α 值均为数次测定结果算术平均值(后同)。

合物结构和成键状态,因而仅导致萃取率的变化,而不会影响 α 的大小。

(4) 交换平衡速度 苏丹 I-TOPO 协萃体系从碱性介质中萃锂速度相当快,一般萃取平衡和同位素交换平衡分别在 1 和 2 分钟内达到^[20],因而推测这类体系萃取和同位素交换反应均为扩散控制的反应,强化两相接触,平衡则很快达到。

2. 协萃剂结构与同位素分离效应

由于不同结构的协萃剂对锂的萃取影响很大^[17],因此考察它们对同位素分离效应的贡献是很有意义的。现按协萃剂的类型分别讨论如下:

(1) 醇、酮、醚协萃剂 这三类协萃剂均属含氧化合物,由于氧原子上 Lewis 碱性较弱,因而协萃能力很差^[17],只有当它既作协萃剂又作稀释剂时才能构成有效的协萃体系。择其中有代表性的几种作了同位素分离试验,结果列于表 4。

表 4 醇、酮、醚协萃体系的分离效应

序号	有机相		水相		分离效应	
	苏丹 I/mol·l ⁻¹	协萃剂	[Li ⁺]/mol·l ⁻¹	[OH ⁻]/mol·l ⁻¹	测定次数	α
1	0.15	异戊醇*	2.2	1.3	4	1.006
2	0.17	二异丁醇	1.6	1.0	4	1.005
3	0.15	邻甲基环己酮	2.5	1.3	3	1.004
4	0.10	正丙醚	1.6	1.6	2	1.011

* 外加二甲苯。

我们估计这样的协萃体系萃取分离可能涉及与苏丹 I 协萃和中性溶剂本身溶剂化萃取二个过程,这从 Розен 的工作^[10]和一般锂萃取分离^[21]性能可获得佐证,因此表 4 数据系两种过程的总效应。值得指出,苏联学者早期发表有关异戊醇与 LiCl 水溶液萃取平衡出现很高的同位素分离效应($\alpha=1.032^{[9]}$),后在 1970 年 Розен 等否定了上述结果,经他们用

缩流方法测定验证, α 为 1.010^[10], ⁶Li 富集在有机相。为了进一步确定此分离效应, 我们进行了单级验证, 发现异戊醇与 LiCl 水溶液在平衡过程中由于两相互溶, 平衡前后相体积变化很大, 经测定表明并无同位素分离效应, 这与 Taylor^[5] 结果一致, 因而苏联学者报道的数据似乎不太可信。我们的结果表明苏丹 I-异戊醇协萃体系的 α 反而受异戊醇的萃锂而降低。从我们初步结果比较, 虽协萃剂的配位氧原子的 Lewis 碱性次序为: ROH > R₂O > R₂CO, 但 α 大小次序则为: 正丙醚 > 异戊醇 > 二异丁酮。

(2) 含氮协萃剂 伯、仲、叔胺对苏丹 I 的协萃能力很差^[17], 仅三辛基氧化胺和杂环氮化合物能组成协萃体系, 分离效应见表 5。由于三辛基氧化胺属氧原子配位, 且配位能力与 TOPO 相近^[17], 所以 α 与后者相近。杂环氮虽有一定协萃能力, 但氮原子由于电子离域而使碱性减弱, 因此 α 并不大。

(3) 亚砷协萃剂 二辛基亚砷(序号 7)协萃能力与 TBP 相当^[17], 它与苏丹 I 的协萃体系(0.2 mol/l HA-9.4 mol/l DOSO-二甲苯) 与 0.2 mol/l LiOH-0.8 mol/l LiCl 水相平衡, α 为 1.005。

(4) 中性磷型协萃剂 中性磷(膦)酸酯是较为典型的协萃剂, 它们对苏丹 I 不仅有很好的协萃能力, 而且呈现良好的规律性^[17], 因而亦为研究协萃剂结构和同位素分离效应关系提供很好模型。各类磷型协萃剂构成协萃体系的 α 结果列于表 6。尽管分离实验条件不尽相同, 但其 α 变化规律与协萃能力次序相似, 随分子中 C—P 键增多, 即 P—O 碱性增强而 α 相应增大, 这在 TBP-TOPO 系列中十分明显。同样甲基膦酸二甲庚酯和苯基

表 5 中性含氮配位体的协萃体系的分离效应

序号	有机相			水相		分离效应	
	苏丹 I/ mol l ⁻¹	协萃剂/ mol l ⁻¹	稀释剂	[Li ⁺]/ mol l ⁻¹	[OH ⁻]/ mol l ⁻¹	测定次数	α
5	0.2	三辛基氧化胺 0.4	二甲苯	1.0	0.2	2	1.008
6	0.2	喹啉 0.4	二甲苯	2.5	0.5	7	1.005

表 6 中性磷型协萃剂协萃体系的分离效应

序号	有机相			水相		分离效应	
	苏丹 I/ mol l ⁻¹	协萃剂*/mol l ⁻¹	稀释剂	[Li ⁺]/ mol l ⁻¹	[OH ⁻]/ mol l ⁻¹	测定次数	α
8	0.20	TBP/0.40	二甲苯	2.50	0.50	5	1.0045
9	0.125	OBBP/0.25	二甲苯	2.50	1.75	3	1.006
10	0.20	BDBP/0.40	二甲苯	2.50	0.50	1	1.007
11	0.20	TOPO/0.40	二甲苯	1.00	0.20	8	1.009
12	0.20	P 350/0.40	二甲苯	0.05	0.30	1	1.007
13	0.25	PBBP/0.50	邻二氯苯	2.40	1.20	2	1.008
14	0.20	S-TOP/0.40	二甲苯	1.00	0.20	6	1.009
15	0.20	N-HBPT/0.40	二甲苯	2.50	0.50	4	1.004

* TBP——(C₈H₁₇)₃P(O), DBBP——(C₈H₁₇)₂(C₆H₅)P(O), BDBP——(C₈H₁₇)₂(C₆H₅O)P(O), TOPO——(C₈H₁₇)₂P(O), P350——(CH₃)₂(C₆H₁₃—CHO)₂P(O), PBBP——(C₈H₁₇)₂(S-C₆H₄)₂(S-C₆H₄O)P(O), S-TOP——(C₈H₁₇O)₂P(S), N-HBPT——[(C₈H₁₇)₂N]₂P(O).

仲丁基磷酸仲丁酯具有相应的 α 值。其中有两个与预期相反的例子, 硫代磷酸酯(14)虽因软性S原子并不适合硬性 Li^+ 阳离子配位, 故协萃能力低于TBP, 但 α 值却意外地高, 可与TOPO相当。而N-六丁基磷酰三胺(15)之P=O基Lewis碱性是此系列最强者, 但 α 却低于TBP, 因是单级实验结果, 原因尚不清楚, 有待进一步研究。

(5) 双配位协萃剂 我们曾选择了若干氧-氧, 氧-氮和氮-氮双配位中性协萃剂作了初步的研究, 结果列于表7。其中(16)用等摩尔系列法, (17)用饱和容量法及(18)由

表7 双配位协萃剂的协萃体系的分离效应

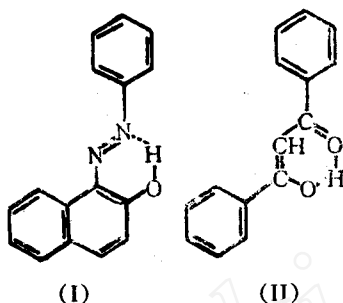
序号	有机相			水相		分离效应	
	苏丹 I/ $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	协萃剂/ $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	稀释剂	$[\text{Li}^+]/$ $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$[\text{OH}^-]/$ $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	测定次数	α
16	0.20	甲撑-双-磷酸四丁酯/0.20	二甲苯	2.0	1.5	13	1.010
17	0.20	甲撑-双-(二己基氧化膦)/0.20	苯	2.0	0.5	7	1.008
18	0.25	(苯甲酰基甲基)磷酸二丁酯/0.25	邻二氯苯	2.5	1.8	3	1.009
19	0.25	2,3-丁二酮单肟/0.25	甲基环己酮	2.5	1.5	2	1.006
20	0.20	1-硝基-2-萘胺/0.20	硝基甲烷	3.0	2.9	8	1.008
21	0.20	1,10-菲咯啉/0.20	氯仿	2.0	2.0	6	1.005
22	0.20	2,4-戊二酮缩苯胺/0.20	二甲苯	2.5	0.5	2	1.007

I. R^[22]曾证明它们对 Li^+ 具有双配位协萃功能。从它们的结构与分离效应的关系来考虑亦是十分感兴趣的, 例如甲撑四丁基双磷酸酯(16), 它结构类似于单配位的TBP和DBBP, 但它的协萃体系的 α 较高, 为DBBP体系的1.7倍, 这表明双配位的协萃剂较单配位具有更大的同位素分离效应。另外从结构上分析, (17)按理将获得较(16)更大的分离效应, 但结果与推测相反, 低于(16)和单配位TOPO体系相当。而(18)的C=O碱性虽低于P=O基, 但 α 值却介于(16)和(17)之间。这些结构效应原因尚不清楚, 可能与协萃剂的空间结构有关, 由于基团的空间位阻导致萃取络合物中配位键强弱不同而引起 α 值变化。由表7中结果还可看出双配位协萃剂中不同配位原子对 α 贡献似有如下次序: $\text{OO} > \text{ON} > \text{NN}$ 。其中邻菲咯啉(21)系杂环氮形成五元环螯合配位, α 最低, 仅与单配位喹啉相当。

3. 螯合剂、协萃剂和稀释剂对分离效应的贡献

由于萃取体系的水相中锂主要以水合离子状态存在, 本文中实验所取条件基本相同, 因而可从 α 值的变化来推断有机相中各组分即螯合剂、协萃剂和稀释剂分别对同位素分离效应的贡献。综合实验结果可以初步得出下面几点结论:

(1) 螯合剂的结构是这类体系萃取络合过程同位素效应的主要因素。这从苏丹I-TOPO-二甲苯和二苯甲酰甲烷-TOPO-十二烷^[13]两种体系的不同分离效应中明显看出, 前者 α 为1.009, 而后者为1.003, 两者不同之处主要在螯合剂。苏丹I是一种具有很强内氢键的氧-氮配位螯合剂(I), 而二苯甲酰甲烷是一种 β -双酮型氧-氧配位螯合剂(II)。正如Lee^[13]所推测, 氧-氮配位螯合剂或许比氧-氧配位螯合剂与水相中锂的存在状态有更大差别, 会导致更高的 α 值, 上两结果与这种推断相吻合。



(2) 协萃剂的不同结构是影响 α 变化的另一因素。在螯合剂指定不变而与各种协萃剂构成的体系中, 由于协萃剂亦直接配位于 Li^+ 形成可萃络合物, 因此它们结构不同亦会引起 α 值在一定范围内变动。大量实验结果证明, 在配位原子处在合适的空间因素条件下, 协萃剂配位原子上的Lewis碱性越大、配位能力越强则 α 亦越高。双配位结构协萃剂因能形成螯合环, 故较不能成环的单配位协萃剂的同位素分离效应要大, 而且六元螯合环似比五元环为好。有关结构效应讨论详见另文^[23]。

(3) 稀释剂性质虽对体系萃取分配有很大影响, 但从我们研究的数种稀释剂对同位素分离结果表明似无明显效应。

(4) 苏丹 I 协萃体系从碱性介质中萃锂具有较快的萃取平衡和同位素交换平衡速度。其中与 TOPO 的协萃体系 α 值达 1.009, 有机相锂浓度可达 0.3 mol/l, 是迄今用溶剂萃取法分离锂同位素的文献报道中, 有机相富集 ^7Li 的一种新的较好的体系。

综上所述, 螯合-中性配位体协萃体系的锂同位素分离效应与螯合剂及中性协萃剂的螯合及配位能力有关, 而结构效应也颇有影响。

参 考 文 献

- [1] Perret, L., Rozand, L. and Saito, E. Geneva Conf. 2nd, Vol. 4(1958)595.
- [2] 陈耀焕, 稀有金属, (4), 79(1983).
- [3] 史济良, 有机化学, (1), 36(1975).
- [4] Palko, A. A., Drury, J. S. and Begun, G. M., *J. Chem. Phys.*, **64**, 1828(1976).
- [5] Taylor, T. V. and Urey, H. C., *J. Chem. Phys.*, **5**, 597(1937).
- [6] Drury, J. S., Y-785, (1951).
- [7] Martin, F. S. and Holt, R. J. W., *Quart. Rev.*, **13**, 327(1959).
- [8] Glueckauf, E., *Endeavour*, **20**, 42(1961).
- [9] Колотыркин, В. М. и др., *ЖФХ* **36**, 2540(1962).
- [10] Розен, А. М. и др., *ЖФХ* **44**, 1737(1970).
- [11] Розен, А. М. и др., *ЖФХ* **44**, 1742(1970).
- [12] Begun, G. M., ORNL-1874, p. 10(1950).
- [13] Lee, D. A., *Isotope Effects in Chemical Processes*, Advance in Chemistry Series, Washington D. C., **89**, 57(1969).
- [14] Yamashita, S. and Hayakawa, T., 质量分析(日), **11**, 106(1963).
- [15] Yamashita, S. and Mitsuteshi, U., 质量分析(日), **12**, 211(1965).
- [16] Jepson, B. E. and Cairns, G. A., MIM-2622, UC-22, (1979).
- [17] 严金英等, 有机化学, (1), 28(1981).
- [18] 陈耀焕等, 有机化学, (4), 263(1982).
- [19] 李剑英, 戴浦兴, 陈胜备, 本实验室内部资料。
- [20] 本实验室内部资料。
- [21] 袁群, 有机化学, (1), 90(1979).
- [22] Truter, M. R. et al., *J. Chem. Soc. (A)*, 738(1971).
- [23] 陈耀焕等, 原子能科学技术, 下期发表。

(编辑部收到日期, 1985年2月24日)

**STUDIES ON SEPARATION OF LITHIUM ISOTOPES
BY SOLVENT EXTRACTION
I. THE SEPARATION EFFECTS OF LITHIUM
ISOTOPES BY SUDAN I-NEUTRAL LIGAND
SYNERGETIC EXTRACTION SYSTEMS**

CHEN YAOHUAN YAN JINYING WU FUBING YE WEIZHEN
FENG HANZHEN ZHAO ENYI SUN GUIYUN
LONG HAIYAN CHEN SHENGBEI DAI PUXING
YUAN QUN SHENG HUAIYU

(Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The separation effects of lithium isotopes on the extraction with Sudan I(1-phenylazo-2-naphthol)-neutral ligand synergetic extraction systems are reported in this paper. Different separation effects are observed when different kinds of neutral ligands are used. Among them, the separation coefficient (α) of Sudan I-TOPO-xylene/LiCl-LiOH is found to be 1.009 ± 0.001 . The heavy isotope ^7Li is enriched in the organic phase. The contributions of different structural chelating agents, synergetic agents and diluents to the separation effect are discussed. It is shown that the chelating agent played an important role in the separation effect, and the synergetic agent also exhibited obvious effect, while the shift of diluent didn't affect the separation coefficient significantly. The rates of extraction and isotope exchange equilibrium are high and these systems are shown to be diffusion-controlled ones.

Key words Lithium-6, Isotope separation, Synergetic extraction.