

一、純金属制造的新技术——溶剂萃取法

村瀬 武男

序 言

溶剂萃取是一种极为有效的微量成份分离法，此法在分析化学領域內早就被人应用。然而，由于这种方法需要用許多高价的特殊有机試剂作为萃取剂，故以往沒有被用来作为工业上的精制方法。另一方面，自从原子能开始应用于各种工业領域以后，由于发现原来未加广泛利用的所謂新金属的种种金属，用作工业材料时具有优越的特性，因而要求对这些金属建立工业規模的、效率良好的分离精制技术。对于这些金属中的任何一种，均要求具有相当高的純度，而用以前的冶炼方法来精制这些金属是极为困难的，为此，溶剂萃取、离子交换等湿法冶炼方法就居有重要地位。此外，为了促进溶剂萃取方法的应用，应注意发展如下所述各种性能优越、价格較低的萃取剂。

一、設 备 装 置^{[1][2][3]}

溶剂萃取法的特征之一，就是能够极为容易地連續逆流操作。由于能連續逆流操作，設備在运轉时所产生的效率极高，分离效率亦显著提高。当前实际使用的連續逆流萃取設備有混合澄清器、脉冲柱、泵傾析器等数种。混合澄清器(图1-2)^[4]系由混合室与靜置室两个部份組成。在混合室借助泵、噴嘴、叶輪等适当机构使两种溶液混合，而靜置室則使两种溶液靜置分离。靜置分离后的上部溶液和下部溶液被分送到前一級和后一級的混合室。与其他設備比較，这种机构似較复杂，并有容易生成乳

状液的缺点，但是能使两种溶液接触得非常好，每级的效率很高（接近100%）。因此在扩大試驗設計時具有較多优点。脉冲柱(图3)的构造和精餾塔相似^{[8][6]}。在适当形式的充填塔中从上部輸入重液，下部輸入輕液，借助填充料使两相混合接触。塔內溶液更借助风箱或活塞所施加的适当频率和振幅的脉冲而使两相更好地混合接触。施加脉冲时能显著提高

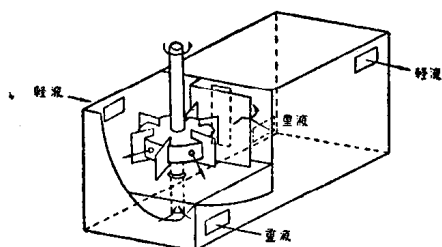


图 1 混合澄清器

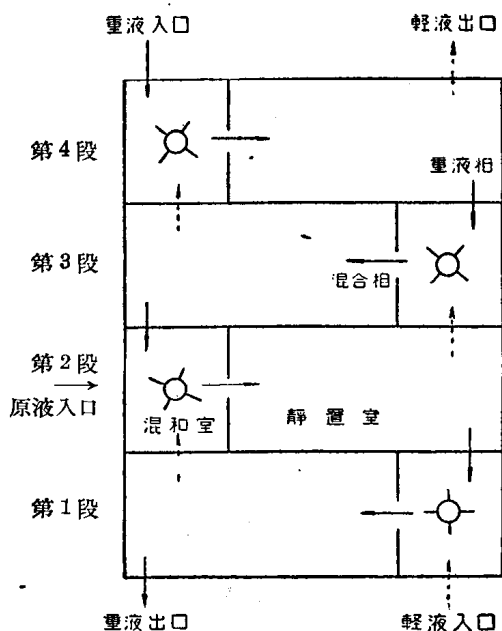


图 2 混合澄清器的連續逆流

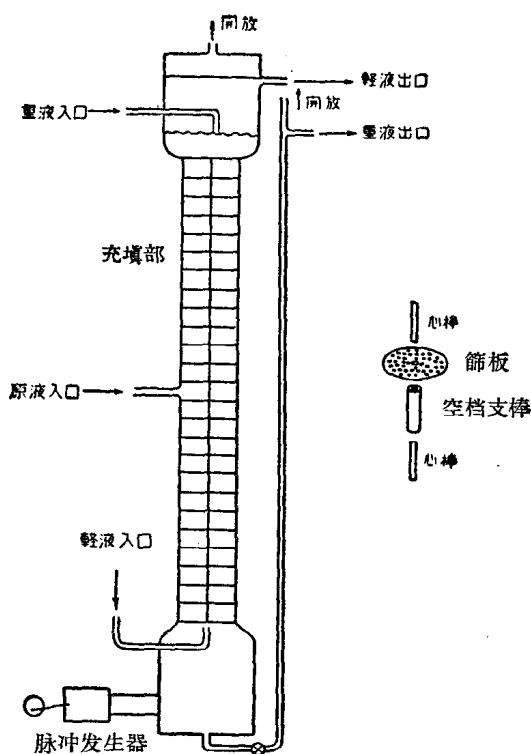


图 3 脉冲柱

萃取效率，且远胜于单用填充塔的混合接触。由于构造比较简单，在所有设备中，必须远距离操作的反应堆燃料再处理时，使用这种设备的实例最多，生成乳状液的危险性也比较少。泵倾析器（图 4）一方面系用旋转涡轮泵使两种溶液混合接触^[7]，同时也利用泵将混合后的溶液从垂直切线方向送入倾析器。此种设备的特点在于倾析器内部两种液相的界面产生循环运动，所以两相分离得比较好。溶剂萃取法中最致命的障碍就是形成乳化，这种悬浊液是极难处理的。泵倾析器具有与混合澄清器同样的特征，同时对这些缺点作了相当的改善，据说，对含有某种程度固体成份呈泥浆状的东西也有处理的可能。

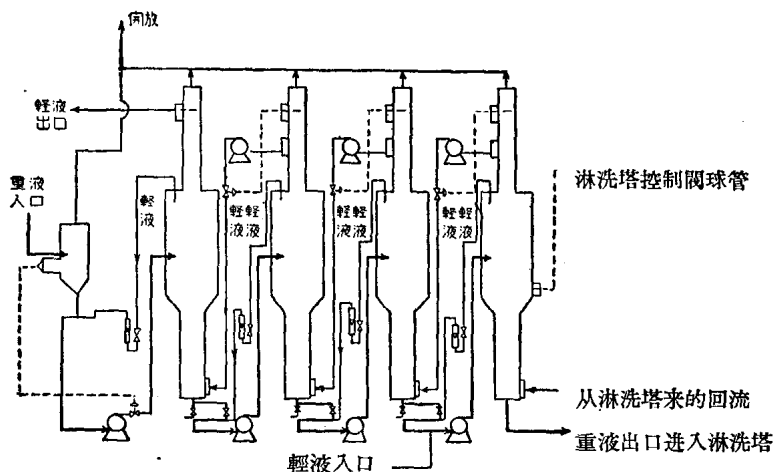


图 4 泵傾析器

二、萃 取 剂

近年来，曾經发现了不少价格相当低，安全性相当高，性能又优良的萃取剂，如中性或酸性的烷基磷酸酯、烷基胺等。而且煤油等都是极为便宜的溶剂，故用作稀释剂是有利的。这里，酸性烷基磷酸酯的萃取机理类似阳离子交换，烷基胺则类似阴离子交换作用，如果将水溶液的組成調节好，則与用离子交换树脂的情况一样，能够分离很多种金属离子。因此，离子交换树脂是固体的离子交换体，对比之下，这些萃取剂即所謂离子交换液或液状离子交换体。此外如甲基异丁基酮(M. I. B. K.)、二酮-硫国甲酰三氟丙酮(TTA)等溶剂也常被用来作为萃取剂。下面試述两、三种萃取剂的应用实例。

1. 甲基异丁基酮

很早已經知道，某些金属卤化物、硝酸盐、硫代氰酸盐形成离子絡合物以后，能很好地被結構中具有氧原子的适当的有机溶剂所萃取。在这种情况下，以萃取性能来讲，乙醚等具有一定的优越性，但它有很大的危

險性,大規模操作时非常麻煩而且困难很多。至于甲基异丁基酮,几乎与乙醚有同样的萃取性能,但是价格相当便宜,而且危險性比較小。这一类溶剂作为萃取剂时具有极优良的性能,已被开始用于工业精制的方法。

也能以此来萃取精制鈾的硝酸盐,但是,在冶炼核燃料物质的原料时,是专门采用下述磷酸三丁酯(TBP)法的,甲基异丁基酮則以用于核燃料的再处理为主。从其他工业应用的实例来看,用硫氰酸盐萃取分离鈾鈾是非常重要的一个。关于这个方法,园堀^[8]曾作了介紹,此处扼要叙述如下。

由于鈾的硫代氰酸盐比鈾的硫代氰酸盐能被优先萃取出来,所以通过若干級逆流萃取操作以后,便能制得含有极少量鈾的鈾。最初作为溶剂的是乙醚,由于前述理由,改用甲基异丁基酮作溶剂。此种情况下首先成問題的是由于在酸性溶液中处理硫代氰酸盐时,HCNS会慢慢地分解,分解物积聚在甲基异丁基酮中,但是甲基异丁基酮的比例如果是 80%,另 20% 为乙酸丁酯时,分离效率并不降低,而对硫代氰酸离子的分解似乎有相当的抑止作用。

萃取試驗的实例如表 1 所示。試驗結果指出,当有硫酸鈾存在时能

表 1 Zr、Hf 的 1.5M HCl 酸性溶液的甲基
异丁基酮的萃取操作条件試驗

实 驗 号	1	2	3	4	5	6	7	8
Zr 濃度(M)	0.2	0.2	0.2	0.4	0.4	0.4	0.4	0.6
NH ₄ CNS (克/5 毫升)	2	2	2	2	2	2	2	2
(NH ₄) ₂ SO ₄ (克/5 毫升)	0.48	0.48	0.48	0.48	0.25	1.0	0.75	1.0
容积比(有机相/水相)	1.0	3.0	6.0	6.0	6.0	6.0	3.0	3.0
萃取率(%)	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Hf} \\ \text{Zr} \end{array} \right.$	78	95	96	95	96	95	93
		7	24	33	42	29	21	16
分配比(α)	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Hf} \\ \text{Zr} \end{array} \right.$	3.5	19.0	24.0	19.0	24.0	19.0	13.3
		0.75	0.32	0.49	0.92	0.41	0.27	0.19
分离效率(β)		46	60	49	27	58	71	70

溶 剂: 甲基异丁基酮-2M HCNS

分离效率: $\beta = \alpha_{\text{Hf}} / \alpha_{\text{Zr}}$

使分离效率提高,如果硫酸离子浓度太高,使锆沉淀以后将会发生困难。已经查明锆的浓度应该在 1M 以下。由于作为产品对象的锆是呈水相流出的,其中尚含有很多的不纯物。为了从这种溶液得到纯粹的锆,可以用水杨酸或邻苯二甲酸沉淀的方法,也可用硫酸沉淀的方法。用此法萃取的一个问题是硫代氰酸离子的回收,但可以用下列方法来进行回收。从萃取工段放出的锆溶液用纯粹的甲基异丁基酮清洗,把硫代氰酸离子萃取以后,将这种含硫代氰酸的甲基异丁基酮溶液再送至萃取工段循环使用。从清洗工段得到的含硫代氰酸的甲基异丁基酮溶液,一半送入萃取工段,留下的一半用氨水中和后把甲基异丁基酮回收,得到的硫氰酸铵溶液在配制原液时再加使用。此外,用邻苯二甲酸等把锆沉淀时,这种沉淀用氨水处理以后,就可以作为邻苯二甲酸氨加以回收。流程见图 5,设备操作实例如表 2 所示。

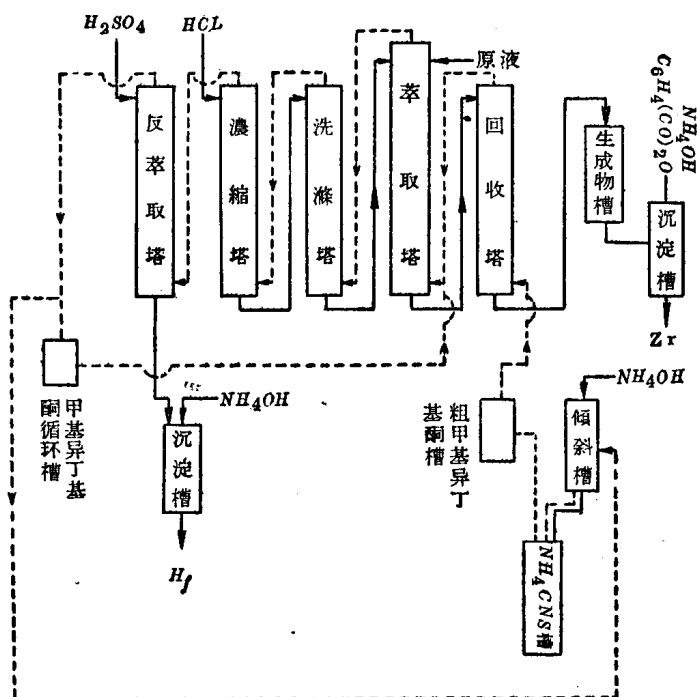
表 2 用甲基异丁基酮法精制锆的设备实例*

萃取塔	3 根	180 呎
洗涤塔	2 根	125 呎
反萃取塔	1 根	65 呎
CNS ⁻ 回收塔	1 根	55 呎
甲基异丁基酮循环速度		140 加侖/小时
甲基异丁基酮中 CNS ⁻ 浓度		1.7 M
洗涤工序中 HCl 流速		18~20 加侖/小时
洗涤工序中 HCl 浓度		3.5 M
原液供给 ZrOCl ₂ 流速		50 加侖/小时
HCl 浓度		1 M
HCNS 浓度		2.6 M
Zr 浓度		1 磅/加侖
反萃取工序 H ₂ SO ₄ 流速		35 加侖/小时
H ₂ SO ₄ 浓度		5 N

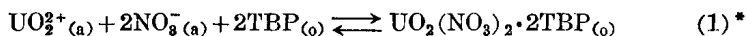
* 碳化物及碳化化学公司、Y-12 工厂,制品品位 Hf < 100ppm (原料中 Hf 1.5~2.0%) Hf 分离效率,萃取工段 4~5,洗涤 4~5

2. 烷基磷酸酯类

按其结构可如表 3 那样地分类^[10]。如果把此分成两大类,即成无



OH 基的中性酯与 OH 基的某些酸性酯类。通过选择任何一种适当碳数的烷基,在煤油、苯、三氟甲烷等所谓极性小的溶剂中都能很好地溶解,但在水中几乎不能溶解。通常在煤油、己烷等适当的溶剂中溶解以后再使用。如果溶剂(稀释剂)选择得当,相的分离将会很好。

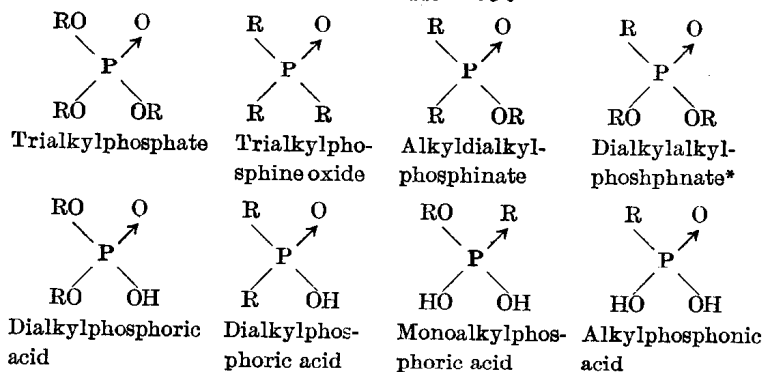


* (a)表示水相, (0)表示有机相。

因此,水溶液中的阴离子、酸的濃度对萃取有显著影响。关于硝酸系統中各种元素的萃取情况,石森等曾作了广泛研究^[11]。除了一部份元素以外,对一般元素的分配比是小的(分配比=有机相金属离子濃度/水相金属离子濃度)。Se^[12]、Y^{[13][14]}、Zr^{[12][15]}、U、Th 及某种鑷系的分属,分离时选择要求极高。若把条件调整好,则上述諸元素的相互分离也有可能。例如鈾精矿的精制,鉛鉛分离的操作流程图如图 6^[2]、图 7^[16] 所示,其精炼效果如表 4^[2]、表 5^[16] 所示。鈷的精炼实例如表 6 所示^[18]。

另一方面, TBP 在 HCl 中亦能将許多元素萃取出来,各元素的萃取倾向,极其类似阴离子交换的情况,根据以克劳斯^[21] 为首的許多研究者所提出的报告,认为可以按照种种氯化物錯阴离子的离子交换法来应用。

表 3 烷基磷酸酯的种类



其他的中性酯例如 TBPO 也是受到重視的一种。萃取机理基本上与 TBP 的情况相似。但是中性酯的情况与下述酸性酯比較以后,其构造对于各种元素的萃取效率影响很大,例如 TBPO 对鈾的萃取率达到 TBP 的 10^5 倍^{[9][22]}。除了在硝酸系、盐酸系之外,在硫酸系和磷酸系中用 TBP 所不能萃取的元素,也能用 TBPO 进行萃取。

酸性酯:表 3 所示种种结构的化合物中目前受到注意的是 D2EHPA [Di-(2-ethyl-hexyl) phosphoric acid], 此外 DDPA [Mono (2, 6, 8-trimethyl nonyl) phosphoric acid] 一般也在使用。使人感到兴趣的还有

* 原文恐有誤似应作 Dialkylalkylphosphinate

表4 用 TBP 精制铀的效果

成 份	精 矿 中 含 量	精制 UO_3 中含量
U_3O_8	60~85%	—
As	痕迹~0.2%	—
B	痕迹~600ppm	0.2ppm
Cu	痕迹~2%	50ppm
卤化物	痕迹~0.4%	—
Fe	0.1~13%	30ppm
MoO_3	0.001~1%	1ppm(Mo)
P_2O_5	0.01~5%	50ppm(P)
Na	0.04~9%	—
SO_4^{2-}	0.2~17%	—
V_2O_5	痕迹~6%	30ppm(V)
稀土	痕迹~80ppm	0.2ppm
ThO_2	痕迹~0.9%	50ppm(Th)
Cd	—	0.2ppm
Cr	—	10ppm
Ni	—	15ppm
Si	—	20ppm

表5(A) 各级的 Zr、Hf 的分布

级别	有 机 相			水 相		
	克氧化物/升	HNO_3 N	$\frac{\text{Hf}}{\text{Zr}} \times 100$	克氧化物/升	HNO_3 N	$\frac{\text{Hf}}{\text{Zr}} \times 100$
1	22.2	1.95	<0.010	17.5	5.21	<0.010
2	29.3	2.02	<0.010	27.5	5.30	<0.010
3	31.4	2.03	<0.010	33.5	5.46	<0.010
4	31.8	2.03	0.043	34.5	5.46	0.24
5	32.2	2.03	0.11	52.8	5.15	3.6
6	21.1	1.99	0.60	30.8	5.15	6.8
7	13.7	1.93	0.27	19.9	5.05	9.8
8	7.66	1.89	1.9	11.6	4.97	20
9	4.14	1.86	4.8	8.06	4.97	36
10	1.98	1.83	10	5.32	4.75	67
11	1.03	1.77	23	3.71	4.52	110
12	0.66	1.68	32	3.14	4.12	140
13	0.46	1.50	42	2.99	3.49	130
14	0.29	1.18	28	3.54	2.56	72

表 5(B) 精制 ZrO_2 中 Hf 以外的杂质 (单位 ppm)

元 素	原 液	残 液	成 品
Al	> 1000	$\gg 1000$	< 30
Ca	> 500	> 1000	17
Cr	< 30	—	< 30
Cu	34	—	10
Fe	980	> 2000	100
Hf	2.4%	43.8%	< 100
Mg	> 500	> 500	5
Ni	< 10	> 600	< 10
Si	265	> 600	< 50
Ti	> 580	> 1000	27

表 6 鈦的萃取条件和精制效果

精 制 方 法: 混合澄清器萃取 (10 級)

萃 取 剂: 30% TBP (炭化氫稀釋剂) 39.1 克 HNO_3 /升; 16.95 加侖/小时

原 液: 鈦: 435 克/升, HNO_3 : 96.4 克/升; 1.608 加侖/小时

淋 洗 液: HNO_3 : 95.1 克/升; 0.68 加侖/小时

反萃取液: H_2O : 9.0 加侖/小时

精制水溶液: Th 67.5 克/升, HNO_3 106.4 克/升, 10.0 加侖/小时

元 素	原料 ppm (以鈦为基础)	成品 ppm (以鈦为基础)
B	14 (分光分析)	0.002~0.02 (从中子吸收推定)
Cd	<0.2 (分光分析)	0.002~0.02 (从中子吸收推定)
Co	<2 (分光分析)	0.02 ~0.2 (从中子吸收推定)
Mo	120 (分光分析)	0.02 ~0.2 (从中子吸收推定)
Ce	45 (分光分析)	0.02 ~0.2 (从中子吸收推定)
Nd	35 (分光分析)	0.002~0.02 (从中子吸收推定)
Sm	4.5 (分光分析)	0.002~0.02 (从中子吸收推定)
Gd	5 (分光分析)	0.002~0.02 (从中子吸收推定)



混合澄清器: 14 級(理論級数 12)

洗滌液入口: 1 級

原液入口: 5 級

溶 剂 入口: 14 級

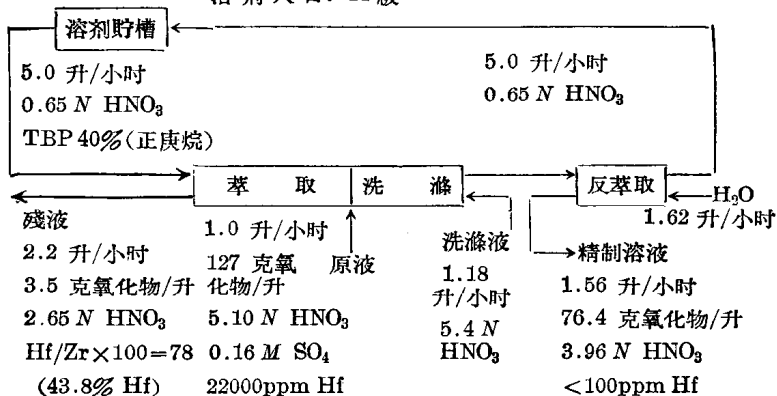
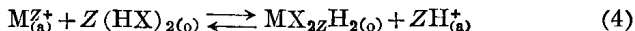


图 7 用磷酸三丁酯分离 Zr-Hf

D2EHPINA [Di (2-ethylhexyl phosphinic acid)]。烷基磷酸尚无实用意义。试剂中 OH 基的 H 与金属离子交换以后就把金属离子萃取出来。试剂在有机相中通常总是形成分子比为 2 或 2 以上的络合物, 并且似乎形成了一种简单的量论的关系。例如 D2EHPA 形成的是 2 量体, 如下列(4)式所示。



[式中: HX 表示 D2EHPA, H 乃 OH 中之 H] 而其结构式可如图 8 所示那样^[9]。其他酸性酯的情况基本与此相同, 但与单烷基磷酸等则更多地络合, 其结构尚未明白。

金属与錯阴离子形成了阴离子共价物后对萃取有显著的影响。例如对分配比影响的大小依次为 $ClO_4^- < Cl^- < SO_4^{2-} < PO_4^{3-}$, 与錯盐稳定性的顺序也一致^[9]。

酸性酯的选择萃取性能并不太好, 若以鈾为例, 目前还只限于用在粗制炼方面。有趣的是, 如果把二环烷基磷酸与中性烷基磷酸酯混合以后就产生协同效果(两种溶剂混合以后的分配比大于溶剂单独场合时分配比之和的效果称为协同效果), 对鈾的选择性变大了。即对鈾的分配比显

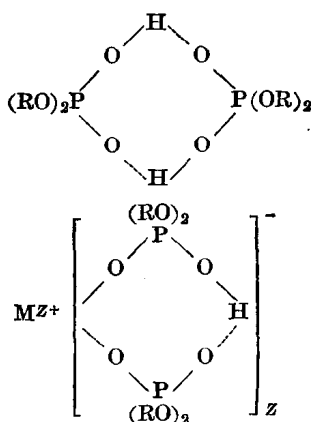


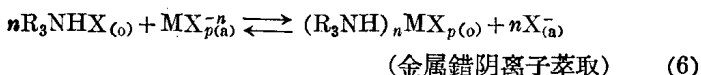
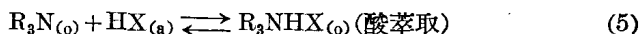
图 8 双烷基磷酸金属錯体的构造

著增大,对 Fe、Al、Th、V 等的分配比也增大。

也可用 D2EHPA 来使 Zr-Hf 分离。在硫酸盐溶液中 Hf 被优先萃取, Hf/Zr 的分离系数在 20 以上。又如在盐酸溶液中则 Zr 被优先萃取^[24]。

3. 烷基胺^{[23][26]}

烷基胺是弱盐基性化合物,与酸反应后产生盐。胺盐的有机溶液如与含有金属錯阴离子的溶液搅拌,则进行阴离子交换,金属被萃取入有机相。Oak Ridge 研究所广泛调查后的结果,查明了分子量在 250~600 的许多烷基胺是适用的^[25]。对于许多元素的氯化物錯阴离子的萃取作用亦进行了研究^{[27][28][29]},其作用与 Kraus 等所述的阴离子交换树脂情况相似。但是由于目前投入实用阶段的任何一种东西都是弱盐基性(注:关于强盐基性的季胺碱已试验了二、三次,但未获良好结果)。如与盐基性的水溶液搅拌则返回产生游离胺,萃取反应如(5)、(6)式所示。



(式中: HX 表示酸。MX_p⁻ⁿ 表示金属錯阴离子。R₃N 表示胺)

胺的級,烷基的构造对萃取的作用很微妙。而作为稀释剂的适当溶

剂对萃取也有影响。一般說来，一級胺用于三氟甲烷那样极性稍为大一点的溶剂是适当的，二級、三級胺用于煤油、苯等所謂极性很小的溶剂也是适当的。如果仅在这样的极性小的溶剂中胺盐可能要析出，通常添加若干高級醇来帮助它的溶解。例如 Primene JMT (1 級)[注：美国 Rohm & Haas 公司出品：Trialkyl methylamine C(18~24)]，Amberlite LA-1，2 (2 級)；[美国 Rohm & Haas 公司出品：N-Dodecenyl (trialkylmethyl) amine 和 N-Lauryl (trialkylmethyl) amine]，Tri-*n*-octylamine，Triiso-octylamine，Tri-laurylamine (3 級) 等在目前都是常被应用的。作为工业应用的实例，可以用硫酸錯阴离子的萃取来精制鈾和鈷，但两者的任何一种还只限于粗制炼方面。由于烷基胺的选择萃取性十分优良，所以将来多数精炼工程都可以应用。对于鈾和鈷應該有一些差別，对鈾的硫酸錯阴离子，用 1~3 級的各种胺萃取效果比較好；而对鈷仅限于用 1 級胺来萃取。据此亦有可能使鈾、鈷分离^[30]。也可用 1 級胺来使鈷与希土分离。3 級胺对鈾的选择性比較大。关于丙烯基胺，一般对鈾的亲合力比較大，这一点已引起注意。

如前所述，胺对于各元素的萃取作用，类似阴离子交换，按照阴离子交换的原理，許多金属离子可借此法来分离。目前的报告，大部份的分离实例是从分析化学的立場来研究的，但是其中某些元素如 Nb-Ta^[31]、Co-Zn^{[32][27]}、Ni-Co^[27]、Ge-As^[27]、Se-Te^[27] 等分离的实例，似乎也可考虑用来作为工业精制的方法。

[曹国琛译自《日本电气化学杂志》29, 9: 664~669 (1961)]

参 考 文 献

- [1] M. Benedict, T. H. Pigford, "Nuclear Chemical Engineering" p. 204 (1957) Mc-Graw Hill Co.
- [2] C. D. Harrington, A. E. Ruehle, "Uranium Production Technology" p. 169 (1959) D. Van Nostrand Co.
- [3] V. S. Morello, N. Poffenberger, Ind. Eng. Chem. 42, 1021 (1950).
- [4] B. V. Coplan, J. K. Davidson, E. L. Zebroski, Chem. Eng. Prog. 50, 403 (1954).
- [5] G. Feick, H. M. Anderson, Ind. Eng. Chem. 44, 404 (1952).
- [6] 城塚正, 化学工学 21, 645 (1957).

- [7] R. H. Fariss, et al, M. CW-1381 (Del) (1955).
- [8] 園欣弥,堀一彦,化学と工業 10, 159 (1957).
- [9] C. A. Blake Jr., C. F. Baes Jr., K. B. Brown, C. F. Coleman, J. C. White, A/CONF 15/p/1550 (1958).
- [10] C. A. Blake Jr., C. F. Baes Jr., K. B. Brown, Ind. Eng. Chem. 50, 1736 (1958).
- [11] T. Ishimori, K. Watanabe, Bull. Chem. Soc. Japan 33, 1443 (1960).
- [12] D. F. Peppard, C. W. Mason, J. L. Maier, J. Inorg. Nucl. Chem. 3, 215 (1956).
- [13] D. F. Peppard, J. P. Faris, P. R. Gray, G. W. Masen, J. Phys. Chem. 57, 294 (1953).
- [14] D. Scargill, K. Alcock, J. M. Fletcher, E. Hesford, H. A. C. McKay, J. Inorg Nucl. Chem. 4, 304 (1957).
- [15] K. Alcock, F. C. Bedford, W. H. Hardwitch, H. A. C. McKay, J. Inorg. Nucl. Chem. 4, 100 (1957).
- [16] E. Hesford, E. E. Jackson, H. A. C. McKay, J. Inorg. Nucl. Chem. 9, 279 (1959).
- [17] Chem. Eng. October. (1955).
- [18] R. P. Cox, H. C. Peterson, G. H. Beyer, Ind. Eng. Chem. 50, 141 (1958).
- [19] D. D. Foley, R. B. Filbert Jr., Ind. Eng. Chem. Soc. Japan 33, 636 (1960).
- [20] T. Ishimori, K. Watanabe, F. Nakamura, Bull. Chem. Soc. Japan 33, 636 (1960).
- [21] K. A. Kraus, F. Nelson, A/CONF 8/p/837 (1955).
- [22] 石森富太郎,渡辺賢寿,藤野威男,原子力学会志 3, 19 (1961).
- [23] 垣花秀武,成田耕造,“最新イオン交換” p. 31 (1960) 広川书店。
- [24] J. C. White, W. J. Ross. ORNL-2498 (1958).
- [25] K. B. Brown, C. F. Coleman, D. J. Crouse, J. O. Denis, J. G. Moore, AECD-4142 (1954).
- [26] C. F. Coleman, K. B. Brown, J. G. Moore, D. J. Crouse, Ind. Eng. Chem. 50, 1756 (1958).
- [27] 中川元吉,日化 81, 444, 747, 1255, 1533 (1960).
- [28] F. L. Moore, Anal. Chem. 29, 1660 (1957).
- [29] F. Ichikawa, Bull. Chem. Soc. Japan 33, 569 (1960).
- [30] K. B. Brown, C. F. Coleman, D. J. Crouse, C. A. Blake, Jr., A. D. Ryon, A/CONF 15/p/509 (1958).
- [31] G. W. Leddicott, F. L. Moore, J. Am. Chem. Soc. 74, 1618 (1952).
- [32] H. A. Mahlman, G. W. Leddicotte, F. L. Moore, Anal. Chem. 29, 1939 (1954).

二、影响鋅鉛分离化学平衡的有关資料

J. Huré M. Rastoix R. Saint-James
Département de Métallurgie, Service
A. R. C. A., Gif-Sur-Yvette France

提 要

第一部分探討应用磷酸三丁酯萃取大量鋅时各种影响因素与鋅鉛分离上的关键問題。

一、平衡曲綫的确立

1. 引 言

日內瓦第一次发表用磷酸三丁酯分离鋅鉛的方法^[1]时，建議萃取用的鋅溶液含量如下：

Zr—10 克/升； HNO_3 —3N； NaNO_3 —3.5 M。

在現在的工作中，我們所用溶液的濃度为：

Zr—60 克/升； HNO_3 —6N； NaNO_3 —无。

本文首先介紹对上述改变的研究。其次，要研究“第三相”的問題，这是应用磷酸三丁酯(TBP)与石蜡溶剂混合物萃取鋅及鋅的研究者們很熟悉的相，将溶剂混合物分离成两相，其一为 TBP 的富集相，另一相主要为石蜡稀釋剂。

最后，我們要研究溶剂的“老化”和再生問題。

(一) 省去硝酸鈉

虽然在鋅鉛分离方面采用 NaNO_3 比硝酸有利，但是在工业推广上具有一定的缺点：它的价格比硝酸高；純度較差的会增大溶液的粘度，因而

延緩澄清傾瀉的時間。此外，有了它也妨礙了硝酸的回收，而這正是影響成本的重要因素。所以決定在僅有硝酸時，對鉛及鉛，分別地取其不同的濃度，和不同的酸度，確定它們的全平衡曲線。

(二) 鉛—鉛的相互作用

從鉛與鉛各自的分配系數來看，並不能預示分離的良好條件，這說明鉛鉛之間發生相互作用，在這方面，據我們所知尚未發表過什麼資料。我們主要是討論 Zr/Hf 比對鉛萃取的影響。

(三) 第二溶劑相的問題

當鉛及硝酸超過一定的含量時，在萃取用的分液漏斗中出現第二溶劑相。Hudswell 及其同事^[2]發表了關於這個問題的系統試驗結果，但他們沒有將第二溶劑相的出現和相中鉛的濃度聯繫起來，而只考慮到分離水相中的濃度。由於工業生產中，流速、酸度以及溶液溫度有波動的危險，這就有必要知道在第三相出現前溶劑中鉛的極限濃度。因此對 Hudswell 報告的有關結果要作些補充。

(四) 溶劑在酸介質中

在我們報告的最後部分將討論溶劑在酸介質中，溶劑和鉛含量及時間的關係。該研究由綜合試驗來完成，從這些試驗可以看出，在室溫下由溶劑水解出已知產物的影響。

2. 操作方法

(一) 採用的分析方法

(1) 容量分析 水相中鉛或鉛濃度的測定，用三價鐵滴定的絡合法^[3]並以水楊酸為指示劑。

對溶劑中的鉛採用同樣的分析方法，先用氫氧化鉀，酒精溶液沉淀，再溶解在水中；該分析方法應用於試樣中 Zr 含量超過 5 毫克的場合。

(2) 比色分析 對於鉛含量低的樣品，我們採用實驗室^[4]常用的方法，在高氯酸介質中鉛——二氯二羥基對苯醌的絡合物進行比色。

(3) 酸定量分析 水相中的“游離酸度”是很重要的問題，先用氫氧