

# 稀土元素湿法提取

# 目 录

1. 用无机酸从氟碳铈矿中提取稀土元素	1
2. 稀土的液液萃取	7
3. 从稀土水溶液中选择分离稀土的方法	18
4. 分离稀土的方法	33
5. 有机含磷化合物在稀土分离方面的应用	37
6. 铁、稀土与二-(2-乙基己基)磷酸生成的聚合物	45
7. 用二-(2-乙基己基)磷酸萃取镧的机理	52
8. 用红外光谱研究二-(2-乙基己基)磷酸萃取钐的机理	60
9. 稀土元素和钍同二-(2-乙基己基)磷酸的络合物的稳定常数	65
10. 高酸度下用二-(2-乙基己基)磷酸萃取一些稀土元素	68
11. 用二-(2-乙基己基)磷酸作溶剂萃取镧系元素时, 多组份平衡数 据的计算	79
12. 用二-(2-乙基己基)磷酸萃取铈	88
13. 用二-(2-乙基己基)磷酸萃取铈。高浓度范围内铈的萃取平衡	93
14. 用溶剂萃取法从铈镨碳酸盐中富集铈	98
15. 从硫酸盐—高氯酸盐溶液用二-2-乙基己基磷酸萃取铈	102
16. 用Versatic酸911从硝酸水溶液中萃取铈	110
17. 羧酸体系萃取中稀土元素的某些分配规律	118
18. 用N-苯甲酰-N-苯基羟胺萃取钇和镧系元素	126
19. 温度对HDEHP—HNO <sub>3</sub> 体系中萃取镧系元素的影响	133
20. 用选择反萃法分离钐	137
21. 用二-(2-乙基己基)磷酸对重稀土元素的萃取	144
22. 用二-(2-乙基己基)磷酸从硝酸溶液中萃取稀土元素	151

23. 铀和钍的同时萃取.....	157
24. 用磷酸三丁酯从硝酸盐—磷酸盐体系中萃取稀土元素.....	168
25. 磷酸三丁酯—硝酸体系中稀土硝酸盐的Craig分配, 报导 2. 钇族 稀土混合物的分离.....	171
26. 用噻吩甲酰三氟丙酮和三辛胺的混合物萃取镧系元素.....	176
27. 用二-(2-乙基己基)磷酸进行半逆流萃取时对稀土元素行为的研究...	182
28. 液液色层法分离铈、钐和钕.....	189
29. 用吸附在硅胶上的二-(2-乙基己基)磷酸的分配色层法分离稀土 元素.....	195
30. 用萃取色层法在Aliquat—336—LiNO <sub>3</sub> 及HNO <sub>3</sub> 体系中对一些镧系 元素和铟的溶剂萃取及分离.....	202

# 用无机酸从氟碳铈矿中提取稀土元素

平岛克亨，盐川二郎

## 内容提要

本文研究了从稀土元素原矿氟碳铈矿中提取稀土元素的条件。本研究中作为提取方法，我们研究了用无机酸分解原矿，把稀土元素变成水溶液的浸出方法。氟碳铈矿是一般表示为 $\text{RFCO}_3$ 的氟碳酸盐，加热易分解，大约从 $400^\circ\text{C}$ 起开始热分解，放出 $\text{CO}_2$ 。随着热分解发生的减量速度与残留碳酸盐浓度的 $1/2$ 次方成正比。与放出 $\text{CO}_2$ 相适应，晶体结构从相当于 $\text{RFCO}_3$ 的六方晶系（ $a=7.19$ 埃， $c=9.81$ 埃）变为相当于 $\text{RFO}$ 的立方晶系（ $a=5.57$ 埃）。用盐酸浸出经过焙烧的氟碳铈矿和不作焙烧的氟碳铈矿，比较其浸出结果，显然，经过焙烧的氟碳铈矿好。将酸浸用的无机酸，浓盐酸（12N）、浓硝酸（16N）、稀硫酸（18N）进行比较，盐酸和硫酸浸出时操作上存在问题，相反，用硝酸浸出时没有什么问题，在收率上硝酸也是最好的，最高获得96.5%的收率。

## 1. 绪 言

近年来，稀土元素在电子材料、磁体、萤光粉等方面受到重视。作者以氟碳铈矿为原料，进行了一系列关于铈及其它稀土元素的分离提纯研究。我们应用可能作较大量处理的和操作简便的溶剂萃取法作为稀土元素的分离提纯方法，开展了以铈为中心的萃取条件的研究（3）、（4）、（5）。

本研究是探讨从氟碳铈矿中高效率提取稀土元素的分解工序，作者报导了氟碳铈矿热分解过程和酸浸过程的各种条件的研究结果。

## 2. 实 验

### 试 样

作为试样用的氟碳铈矿的分析数据如下。

稀土元素（按氧化物计）71.1%，铁（按氧化物计）0.6%，氟4.4%，钙（按氧化物计）0.2%，硫酸不溶物2.2%，灼热减量20.1%。

### X射线衍射和红外吸收光谱

用理学电机公司制的盖革一曲晶萤光X射线光谱仪(Geiger flex)进行X射线衍射。红

外吸收光谱用日本分光工业公司制的IR-E型红外分光计，借助KBr片剂法测定。

### 差示热分析和热解重量分析

升温速度1.25°C/分，测定从室温到700°C范围内的差示热变化(DTA)和热解重量变化(TGA)。

### 焙 烧

把试样装在瓷坩埚中，放于电炉内，一定温度(400~800°C)下焙烧。用作酸浸的焙烧矿试样是将氟碳铈矿在600°C下经过10小时烧成的。

### 酸 浸

将10.0克氟碳铈矿试样或8克焙烧矿(皆相当于7.1克稀土氧化物 $R_2O_3$ )置于100毫升烧杯中，加入适量的酸后，放于恒温水槽内，保持一定温度，进行酸浸。酸浸中适时地进行搅拌。经过一定时间反应后，把烧杯移到冰—食盐冷却剂中，必要时加入少量碳酸氢铵，中和一部份过剩的酸，使反应停止。除了研究酸浸时间影响和酸量影响的场合外，酸浸时间皆为2小时，酸量皆为20毫升。稀释后过滤，将溶液和残渣分离。滤液中的稀土元素用草酸沉淀，称量 $R_2O_3$ 作为稀土提取量。

使用的酸是盐酸(12N)、硝酸(16N)和硫酸(18N)。因酸浸时有氟化氢发生，烧杯、漏斗和钟表表面玻璃等皆用聚乙烯制成。

## 3. 实验结果及研究

### 氟碳铈矿的热分解

氟碳铈矿是氟碳酸盐，一般表示为 $RFCO_3$ ，加热容易放出二氧化碳而分解，变成 $RFO$ 组成的物质。下面研究热分解过程中的分解温度和分解速度等。

### X射线衍射和红外吸收光谱

研究了未经焙烧的和焙烧过的氟碳铈矿的X射线衍射图。在450°、500°、600°、700°、800°C温度下，焙烧的矿皆得到大体上相同的衍射图。氟碳铈矿原矿显示出六方晶系衍射图(6)，若从晶格间距计算其晶格常数，得出 $a=7.19$ 埃， $c=9.81$ 埃。焙烧矿显示出相当于3价稀土氟氧化物的立方晶系的衍射图(7)，由晶格间距求晶格常数，得出 $a=5.57$ 埃。

在红外吸收光谱中，观察氟碳铈矿原矿的 $870\text{Cm}^{-1}$ 附近， $\text{CO}_3^{2-}$ 的特性吸收，由于焙烧而消失。因此认为经过焙烧，氟碳铈矿放出 $\text{CO}_2$ 分解，从 $RFCO_3$ 变为 $RFO$ 。

### 差示热变化和热解重量变化

图1示出差示热(DTA)曲线和热解重量变化(TGA)曲线。从400°C起，随着二氧化

碳的产生，开始吸热和减重，最终观察到20.1%的减重。20.1%数值是同稀土元素的平均原子量为140、从 $\text{RFeCO}_3$ 变为 $\text{RFeO}$ 时的减重率计算值20.5%大体一致。认为此减重值与从 $\text{RFeCO}_3$ 向 $\text{RFeO}$ 的变化相适应。依据图1的TGA曲线直接求反应速度和减重速度是困难的，因此测定保持适当温度(442°、502°及582°C)情况下的重量变化。若研究这时的热分解反应速度，把随着热分解发生的全重损失作为 $\Delta W_x$ ，把时间 $t$ 内的重量损失作为 $\Delta W_t$ ，画出与未反应的 $\text{CO}_3^{2-}$ 浓度相适应的 $(\Delta W_x - W_t)/\Delta W_x (\equiv X)$ 同时间 $t$ 的关系图，如图2所示， $\sqrt{X}$ 同 $t$ 的关系曲线为直线。此直线表示反应速度与浓度的1/2次方成正比。即为下式，

$$-\frac{dx}{dt} = k\sqrt{x}$$

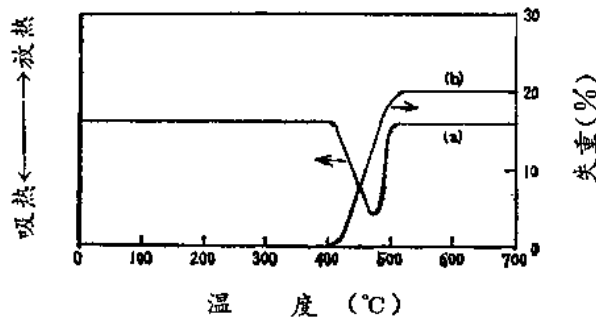


图1. 氟碳铈矿的DTA曲线和TGA曲线。

(a) DTA曲线                      (b) TGA曲线，

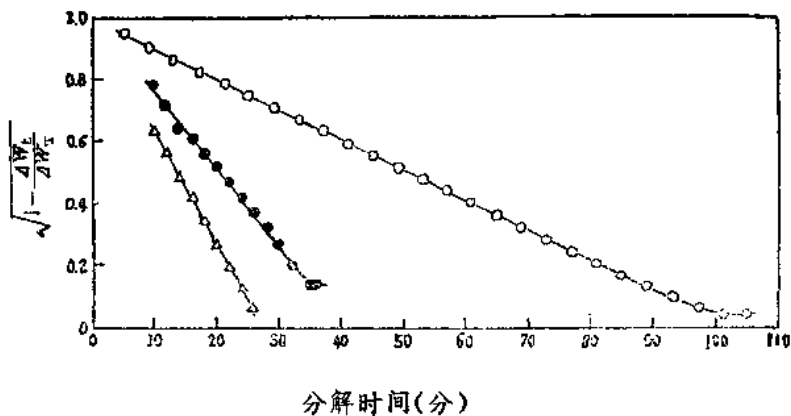


图2.  $\sqrt{1 - \frac{\Delta W_t}{\Delta W_x}}$  与分解时间的关系图

—○—442°C下的分解，—●—502°C下的分解，  
—△—582°C下的分解。

## 酸 浸 出

关于从氟碳铈矿中酸浸提取稀土元素时的温度、时间及它们对提取率的影响进行了研究。

### 焙烧的影响

如上所述，氟碳铈矿由于焙烧，容易分解，从 $\text{RFCO}_3$ 变为 $\text{RFO}$ 。为了解造成这种变化的焙烧给下面的酸浸过程带来怎样的影响，我们对比研究了未焙烧的和焙烧的氟碳铈矿。

将未焙烧的和焙烧的氟碳铈矿在 $20^\circ\sim 90^\circ\text{C}$ 范围内，分别用盐酸浸出，结果示于表1，未焙烧的矿和焙烧矿之间有很大差别，很明显，焙烧矿有利于酸浸出，认为焙烧矿的情况是由于焙烧产生了 $\text{CO}_2$ ，这样，生成气孔的面积增加了，引起了结晶型式的变化，结果是变成易于酸浸出型式的物质。这样焙烧的矿显然是有利的，在下面的实验中就对焙烧矿进行研究。

为确定焙烧条件， $50^\circ\text{C}$ 下用盐酸浸出焙烧时间为1小时、在不同温度下进行焙烧的矿，稀土收率列于表2。如前所述，依据TGA曲线和DTA曲线判断，热分解从 $400^\circ\text{C}$ 开始，故热分解的最低温度为 $400^\circ\text{C}$ 。然而在低温下热分解的反应速度小，所以需要长时间完成反应，如表2所示，在1小时的焙烧时间内，在焙烧温度 $400^\circ$ 、 $450^\circ\text{C}$ 的情况下，由于反应不充分，稀土收率低。 $500^\circ\text{C}$ 以上的收率是稳定的。热分解过程是固相反应，难以进行均等的反应，低温下进行热分解和焙烧时间短时，数据的误差就大，因此为得到十分稳定的结果，下面的实验中就要用在 $600^\circ\text{C}$ 下经过10小时焙烧的矿作试样。

表1. 氟碳铈矿原矿与焙烧矿之间稀土元素提取率的比较。

盐酸(12N)：20毫升；时间：2小时

反 应 温 度 ( $^\circ\text{C}$ )	提 取 率 (%)	
	原 矿 (a)	焙 烧 矿 (b)
20	2.8	72.8
30	4.3	78.3
40	6.2	78.6
50	7.9	78.7
60	8.3	77.5
70	10.3	77.5
80	18.0	78.2
90	23.5	77.5

(a) 10克

(b) 8克

表2.

## 酸浸时焙烧温度和提取率之间的关系。

焙烧时间：1小时

温 度 (°C)	提 取 率 (%)
400	8.4
450	69.5
500	76.4
600	78.4
700	77.4
800	77.2

## 焙烧的氟碳铈矿的盐酸浸出

文献〔8〕、〔9〕认为氯化物体系特别有利于用溶剂萃取法对稀土元素的彼此分离，故在探求酸浸条件时，首先选择盐酸进行研究。

研究了酸浸时(酸浸时间为2小时)采用的盐酸量和酸浸温度对稀土提取率的影响(表3)。显然，盐酸量愈大，酸浸温度愈高，稀土提取率就愈高。可是在盐酸量20毫升和30毫升的情况下，浸出温度在30°C以上时，两种用量的提取率约为79%的稳定值。为进行比较，将焙烧的氟碳铈矿用盐酸长时间在80°~90°C下浸出，同时补加蒸发的盐酸，收率是79.7%。然而盐酸量20毫升及30毫升的场合，30°C下，酸浸2小时就可达到最高的收率，因此认为酸浸温度再提高(30°以上)不会有什么变化。若考虑到要将8克焙烧的氟碳铈矿中所含的稀土元素100%的都变成氯化物，所需盐酸量的计算值约为12毫升，为得到最高收率，认为必需加入的酸量为计算量的1.5倍~2倍。

酸浸时间在0.5~4小时范围内变动，在温度50°C下进行酸浸，收率研究结果表明在0.5小时以上收率稳定。

表3.

## 盐酸用量对稀土收率的影响

温 度 (°C)	四 种 盐 酸 量 的 收 率 (%)			
	10毫升	15毫升	20毫升	30毫升
20	61.5	69.9	72.8	74.7
30	66.0	74.5	78.3	78.3
40	66.8	76.0	78.6	78.3
50	67.4	74.6	78.7	78.8
60	69.6	75.4	77.5	78.4
70	67.9	77.6	77.5	78.6



### 酸浸温度和酸种类的影响

表4示出用盐酸，硝酸和硫酸浸出的收率同酸浸温度的关系。在0℃到80℃的酸浸温度范围内进行实验，各种酸都表示出大致相同的趋向。即随着温度升高，起初收率急剧增加，随后增加程度逐渐变小，最后成为稳定值。用盐酸浸出时在40℃以上，收率稳定，大致达到79%。如前所述，这个数值和所认为的硝酸浸出的最高收率79.7%大体相同。硝酸浸出时，随着温度升高，收率持续增加，在70℃以上达到约95.5%的稳定值。用硝酸长时间浸出时的收率是96.5%，认为这个数值是硝酸浸出时的最高收率。硫酸浸出时，一直到80℃，收率持续增加，但80℃时的收率是81.2%。一方面，硫酸长时间浸出时的最高收率是96%，在80℃下即使酸浸2小时，也达不到最高值。硫酸浸出的情况下，难以达到最高收率，认为是稀土硫酸盐的溶解度低。还有用盐酸浸出时，最高收率比硝酸和硫酸约低15%，这是盐酸不能分解氯化物的原故。

表4. 无机酸提取稀土的收率与温度的关系

温度 (°C)	HCl (%)	HNO <sub>3</sub> (%)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%)
0	40.7	48.2	—
10	53.9	58.4	—
20	72.8	63.7	33.6
30	78.3	79.6	50.8
40	78.6	82.1	61.0
50	78.7	86.6	67.4
60	77.5	92.5	73.1
70	77.5	97.1	79.0
80	78.2	95.9	81.0

其次比较酸浸时操作上的难易程度，三种酸中，使用硝酸的场合，操作上没有什么特别困难，但使用盐酸、硫酸的场合，都存在若干困难。即用盐酸浸出时，由于酸浸生成的难过滤物质，需要长时间分离浸出的稀土溶液和残渣。认为这种难过滤的物质与氟碳铈矿中所含的SiO<sub>2</sub>组份有关，可是盐酸浸出时，造成极难过滤的原因还不明确。用硫酸浸出时，酸浸中生成认为是溶解度低的稀土硫酸盐的固体生成物，它是均质地进行酸浸的障碍。在收率上，硝酸也是最出色的，若不考虑同溶剂萃取的关联性，三种酸中用硝酸最好。

#### 参考文献从略

《日本化学会志》1973.3.№3.496—499

韩学印译

董作瑾校

# 稀土的液液萃取

B. Weaver

(田纳西州欧克里季国立试验所)

稀土的液液萃取终于变成了一种工业操作方法。本丛书第一卷中论述的许多基本知识已用于实践中。这些知识的应用归功于稀土工业生产厂以及从事大多数研究的政府核能机构。上述知识首先应用于核裂变产物的回收和提纯，接着应用于数量持续增加的天然稀土的分离，最后应用于最新元素—锕系元素的超铀同系物的离析。

本综述谈近五、六年来的稀土工艺进展，试图提供一篇整理好的文献指南，某些较重要的事实，我就详细介绍。一些文献并不是所有的读者都易于得到，这些文献可能受到注意。我们假定全体读者都有D. F. Peppard在第一卷中谈的基本术语知识和萃取原理知识。符号K表示分配系数，SF表示分离因数，它们将在本文中使⽤，虽然我亦习惯于使⽤别的符号。萃取剂种类，不用符号，⽤化学名称标明。缩写字RE⽤以表示稀土。符号Z表示原子序数，这是一个核化学家熟悉的符号。本文按萃取剂种类及几个专门题目论述。

## 中性有机含磷萃取剂

分离RE第一个有用的萃取剂是磷酸三丁酯(TBP)。此试剂仍在研究中。Yoshida<sup>1)</sup>发现，TBP从酸性NH<sub>4</sub>SCN溶液中萃取Eu的萃取率随温度的提高而迅速下降，K与TBP浓度的四次方成正比，La、Eu和Yb组的SF在TBP的低浓度时最大。除了被萃的HSCN对K值有影响外，K值大小与酸度无关。一般说来，K值随着原子序数Z而增加，但明显的部份奇偶数影响导致Pr的K值超过Nd，Eu的K值大于Gd。最大的Yb/La分离因数只有11。Yoshida<sup>2)</sup>也发现，TBP从HClO<sub>4</sub>中萃取的K值与TBP浓度的六次方成正比，更为显著的是K随着Z的增加而减小。SF平均值小于从HCl或HNO<sub>3</sub>的萃取中反向时的SF平均值。Корпусов等人<sup>3)</sup>研究了TBP和甲基磷酸二异戊酯对锕族元素的萃取和确定了稀释剂成份的影响、萃取剂浓度的影响、被萃元素浓度与Z的影响，以及温度的影响的规律。Искевич等人<sup>4)</sup>发明了用TBP分离RE的两种方法。在他们的间歇分离方法中，1升水相含NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 800克，不同的乙二胺四乙酸(EDTA)浓度，PH值2至9，用于不同的RE混合物。在他们的连续分离方法中，用ТрилонБ代替EDTA。Михайлов等人<sup>5)</sup>也报导了加入ТрилонБ改进钷族稀土的分离。Брежнева等人<sup>6)</sup>在20级和50级混合澄清槽中，用TBP—HNO<sub>3</sub>系统分离裂变产物，生产出数居里高纯Pm<sup>147</sup>和毫居里Eu<sup>155</sup>。Patin等人<sup>7)</sup>发现，当水相为4—7N HNO<sub>3</sub>及5—8N NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>时，从RE饱和溶液中能得到

最好的分离。

Корпусов等人<sup>8)</sup>在实际分离中对TBP的萃取显然作了最广泛的应用,然而只用于分组分离。他们用24级萃取装置(从8.4N HNO<sub>3</sub>中萃取)从La—Nd组中分离出Y组和Sm—Lu组,接着用34级萃取装置,用8.2N HNO<sub>3</sub>,分开至Tb的全系列元素。水相中的RE氧化物浓度为150—265克/升。萃取分离法经济性主要决定于系统的容量,而后者与待分离的元素的浓度直接相关。在示踪剂级浓度或低浓度级试验时,出现良好迹象,获得高分离因数的系统,在工业上有经济价值的浓度级时,可能不适用。通常困难发生于这样的事实,即K值取决于RE的浓度,而RE浓度逐级变化。虽然Kappelmann和我在10多年以前,用TBP从10—14N HNO<sub>3</sub>中萃取,成功地制成几公斤98—99%的Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,但我们用了很多的人工和HNO<sub>3</sub>。我们大量需要这些元素,当时用任何别的办法,都不能大量获得这些元素。我们的工作没有公开发表。

Sekine<sup>9)</sup>应用专门的电子计算机编码,获得用溶于正己烷中的5% TBP从5 M NaSCN—NaClO<sub>4</sub>溶液中萃取RE的平衡常数。Bostian和Smutz<sup>10)</sup>研究了Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>与n-TBP及其它磷酸三丁酯的络合物的生成。Gray和Smutz<sup>11)</sup>从热力学的观点详细研究了Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>—Pr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>—HNO<sub>3</sub>—H<sub>2</sub>O—TBP系、NdCl<sub>3</sub>—PrCl<sub>3</sub>—HCl—H<sub>2</sub>O—TBP系,及NdCl<sub>3</sub>—SmCl<sub>3</sub>—HCl—H<sub>2</sub>O—TBP系中的Nd/Pr和Sm/Nd的K和SF。他们发现,Nd/Pr的SF和氯化物系中两金属离子的比值无关,但在硝酸盐系中,Nd/Pr比很高时和酸度高时,它们的SF值稍有提高。令人惊奇的是,Nd/Pr的SF小于1,而Sm/Nd的SF大于1。Sharp和Smutz<sup>12)</sup>研究了4种稀土在TBP从硝酸盐溶液中萃取RE的多级系中的分配。Werner等人<sup>13)</sup>发现,磷酸钙不妨碍TBP对RE的萃取,稀土可从科拉磷灰石的HNO<sub>3</sub>溶液中萃出。

其它各种中性有机含磷萃取剂曾与TBP作了比较。发现有差别,但是,显然,没有一种中性有机含磷萃取剂具有任何超过TBP的实用优点。Парпушева等人<sup>14)</sup>发现各萃取剂从HNO<sub>3</sub>中萃Eu的能力如下:低酸度时,磷化氧三丁酯(TBPO) > 次磷酸丁酯 > 磷酸二丁酯 > TBP。高酸度时,它们的萃取能力很近似。酸度很低时,TBPO—HNO<sub>3</sub>系中的K值主要取决于PH值,PH为1时,K值达到最大。Eremin等人<sup>15)</sup>将TBP与其它中性磷酸酯比较时发现,从LiNO<sub>3</sub>溶液的萃取中,烷基链的长度和支化对Nd/Pr的SF没有影响。Шведов和Орлов<sup>16)</sup>发现0.42M TBP从1—2 M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>、0.1—1.4N HNO<sub>3</sub>中萃Ce和萃Pr的能力大致等于1.2M的苯磷酸二丁酯及100%磷酸二苯丁酯。用这三种萃取剂时,所有K值都很低,相邻元素的SF从1.4至2.2。他们<sup>17)</sup>研究了一系列分离Ce—Pr对和Pr—Nd对的中性有机磷酸酯,并发现磷酸三环己酯和磷酸三另了酯的效果低于别的磷酸酯。

O'Laughlin等人<sup>18)</sup>研究了甲叉双—(二—正—己基磷化氧)从HCl和HNO<sub>3</sub>中萃取大多数RE、Th及U的性能。相邻RE的SF通常随两酸浓度的提高而提高,虽然大小次序有些变化。用HNO<sub>3</sub>得出的SF值高于HCl。最高的SF值比不上用TBP获得的SF值。K值随着HCl浓度的提高而增加,但随着HNO<sub>3</sub>浓度的增加而减小。萃取速率,从HCl中比从HNO<sub>3</sub>中慢。Manning<sup>19)</sup>比较了用TBP、丁基磷酸二丁酯(DBBP)及三正辛基磷化氧(TOPO)从HNO<sub>3</sub>中对Th和一些RE的萃取。萃取轻稀土的SF值的次序为DBBP > TBP >

TOPO, 但萃取重RE时, 次序为DBBP = TBP > TOPO。Siddall<sup>20)</sup> 研究了用一些二配位基磷酸酯对RE和Am的萃取, 并将用很强的萃取剂二己基—N,N—二乙基氨基甲酰磷酸酯和二己基—N,N—二乙基氨基甲酰甲叉磷酸酯从浓的核工业废液中萃取裂变产物—RE和Am的方法取得专利权。这类化合物的螯合能力大, 所以是强的萃取剂。低酸度时, Ce的可萃性大于Pm, 但在较高酸度时, 次序就颠倒过来。这里在任何条件下都没有大的SF值。萃取Am的情况大致与Pm相似。

Duyckaerts和Goffart<sup>22)</sup> 确定了TOPO和TBPO从HNO<sub>3</sub>中萃取RE的稳定性常数。Ishimori等人<sup>23)</sup> 研究了TOPO从HNO<sub>3</sub>中对Am及Eu的萃取。Миклин和 Корпусов<sup>24)</sup> 用甲基磷酸二异戊酯从5N Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>中萃取, 获得相邻RE的SF值2.5至3, 并实际分离出La、Ce、Nd和Sm。此萃取剂的萃取能力低于TBP。上述数值是所报导的中性萃取剂的最高SF值。Saisho<sup>25)</sup> 发现, 硝酸根浓度对用次乙二磷酸四—正—丁酯从HNO<sub>3</sub>中萃取RE的影响与用TBP萃取时相同。Побалк等人<sup>26)</sup> 从平衡曲线导出了方程式, 他们用这些方程式能计算所需的理论级数, 以获得用TBP萃取时指定的分离程度。

### 酸性有机含磷萃取剂

经过最充分研究的、萃取RE的试剂是二(2—乙基己基)磷酸(HDEHP)。近五六年来, 它的应用大有增加。McCown和Larsen<sup>27)</sup> 及Wish和Foti<sup>28)</sup> 作分析时用HDEHP从RE中分离其它元素。Healy<sup>29)</sup> 研制成裂变产物的分析方法, 其中用HDEHP从所有其它裂变产物金属中分离RE。Grosse—Ruyken等人<sup>30)</sup> 用HDEHP萃取法提纯小量Gd和Dy。文献31—36中谈到研究成功一些方法和这些方法已用来从核反应堆废料中工业规模地回收大量裂变产物RE。操作条件和操作方法的细节是独特的, 这要根据这些放射性物料的来源和不寻常的性质, 这里不予论述。

Кузнецова<sup>37)</sup> 研究了用HDEHP在小量HNO<sub>3</sub>存在下从湿精矿沉淀物中选择浸出RE的可能性。Canning<sup>38)</sup> 提出用HDEHP从硫酸铀废料中分离稀土的方法。Ishimori和Rhee<sup>39)</sup> 用8级间歇对流HDEHP—HNO<sub>3</sub>体系达到部份分离。Shaw和Bauer<sup>40)</sup> 对从独居石和黑稀金矿中回收及分离RE的流程作了单级研究工作。

Peppard等人<sup>41)</sup> 证明, 用HDEHP共萃取, 随后用还原液选择洗涤Eu(成二价Eu), 就能从其它稀土中分离出Eu。采用很强的还原条件, 包括联合使用Hg和Zn金属及Cr(II)离子。这看来不是一个用来生产铕的、经济上合算的方法。

近来发表了HDEHP萃取的最重要的应用<sup>42,43)</sup>, 但是细节还基本上是工业机密。为了满足日益增长的需要, 所需的大量铕可用一种方法获得, 包括用HDEHP进行两次循环萃取, 高度富集原始RE混合物。在此萃取中, 没有发生价的变化, 美国铝业公司应用科罗拉多矿业学校研究的方法从加利福尼亚州巨大的芒特巴斯氟碳铈矿床回收RE。应当指出, 所报导的、铕在这种稀土矿石中的含量0.1%比通常RE矿石中的Eu含量高得多。据报导, Eu/Sm比及Eu/Gd比也非常高。没有这些事实, 铕对生产厂来说, 远远谈不上有利可得, 对用户来说也不能用经济上可行的价格获得。在15年以前, 任何地方只有不到一公斤的纯铕; 目前的铕生产量是一年数吨。有人告诉我, 铝业公司用HDEHP萃取法将Eu含

量至少富集到5%。富集物的其余稀土主要是Sm和Gd。用包括还原法在内的非萃取法，比较易于从这种混合物中生产纯铕。

HDEHP与TBP相比有一个严重的缺点。TBP通常使用时不稀释(3.6M)，而HDEHP的高粘度使其浓度限制为大约1M。此萃取剂在低浓度时的萃取能力，由于下列事实而进一步降低：即HDEHP在大多数稀释剂中是二聚物，依据两个化学式量计算，它仅有一个当量的、可交换的氢。当负载量增加时，一部份二聚物显然离解，但由于HDEHP的RE盐在稀释剂中的有限溶度，不可能达到完全负载。幸而，原子序数愈大，稀土含量通常则愈小，使得能进行分离，分离中只有全部稀土的小部份需要萃取。较多部份RE在水相中被简单地带走。在提纯Eu时，第一周期萃取小部份的Eu与重RE。第二周期，Eu留于水相中，其余RE量很小，不需萃取剂过重负载。

两元素在多级对流萃取系中达到的分离与其单级分离因数有关。用HDEHP萃取，认为是一种分离稀土的极好的方法，因为经常引用的SF平均值(2.5)高于其它萃取体系所获得的SF值。日益增长的迹象是相邻元素在全系列稀土中的平均SF值可近似达到2.5，但特定的相邻元素对的SF值与此值相差甚大。Pierce和Peck<sup>44)</sup>发现，在用溶于甲苯中的HDEHP从HClO<sub>4</sub>中萃取RE时，SF值的变化范围：从Nd/Pr和Gd/Eu的1.4左右到Ce/La、Sm/Pm和Yb/Tm的3.0，最大的值是Tb/Gd的4.9。我曾观察到用溶于二异丙基苯中的HDEHP从HCl和HNO<sub>3</sub>中萃取元素La至Eu时发生的类似现象。Ce/La的SF值大致为4，La至Eu范围内Z/Z-1的平均SF值为2.4。Eu难以从Sm及Gd中进行工业分离，因为Eu/Sm的SF小，Gd/Eu的SF更小。Eu从其它稀土中分离，困难较小，因为它们的Z的差别较大。一些研究人员在分离一些轻稀土对遇到的困难归因于这些稀土对的SF值小。

Fidelis和Siekierski<sup>46)</sup>确定了从HCl的萃取中RE与HDEHP及2-乙基己基苯基膦酸的稳定常数和观测了Ce/La、Sm/Pm、Tb/Gd及Yb/Tm的最大SF。看来，SF值的差异与原子半径的差异具有大致同样的型式。这好象是自然的，因为用酸性有机含磷试剂进行的萃取是一个阳离子交换过程。阳离子交换的差别决定于碱度的差别，而碱度与离子半径的差别有关。RE离子的半径同Z不是直线关系。

Lenz和Smutz<sup>47)</sup>用溶于AMSCO125-82号稀释剂中和正癸醇中的1M HDEHP从含SmCl<sub>3</sub>到1M的HCl溶液中萃取Sm。他们认为在第一种情况下高40倍的K值是由于HDEHP的二聚作用并发现Sm在水相中为0.5M左右时，其萃取率最高。水相中加入更多的Sm，有机相中Sm的浓度实际会下降。Battista等人<sup>48)</sup>发现，Sm/Nd SF在氯化物系中比在含有常量RE的硝酸盐系中高得多。Goto和Smutz<sup>49)</sup>研究了HDEHP对HClO<sub>4</sub>中、HCl中、HNO<sub>3</sub>中和HCl-HNO<sub>3</sub>混合液中的Nd、Pr混合物的萃取。他们分别求得Nd/Pr的SF平均值为1.35、1.3、1.21和1.26，这些值与酸度和Nd/Pr比无关。

虽然HDEHP从无机酸中萃取RE的速度很快，Bosholm和Pippe<sup>50)</sup>能够用毛细管浸液装置研究HDEHP的萃取机理。他们报导，当(HDEHP)<sub>2</sub>在甲苯中的浓度大于0.8M时，从HCl溶液中萃取Eu的平衡速率决定于界面传递，而在较低浓度时，平衡速率与有机相中的扩散有关。Baes<sup>51)</sup>在用二烷基磷酸萃取金属物的研究中，收集和分析了有关稀释剂成份和萃取剂中烷基链长和支化的影响的数据。并对稀土和其它元素作了对比。

Патрушева等人<sup>52,53)</sup>研究了用溶于煤油和苯中的二戊基磷酸(HDAP)从HNO<sub>3</sub>中对Y

和Eu的萃取。他们发现，HNO<sub>3</sub>浓度大致为6—7N时，Y的萃取率最小，Y的萃取率与HDAP的浓度成三次方关系，与硝酸盐浓度无关，而与Z成直线关系。大多数研究酸度关系的研究人员只涉及K值变为极小时的浓度范围，因而漏掉了酸度很高时的可观萃取率。我曾观察了HDEHP萃取Eu和Cf的类似行为。这一萃取的机理不晓得，但绝对不可能是简单的阳离子交换。Weka和Синявская<sup>54</sup>)用磷酸二异丁酯萃取时，获得Th从RE中的高的分离和RE的一些可能的分离，虽然Eu、Gd、Tb皆相似。

Peppard等人<sup>55</sup>)研究了可能有双螯合作用的一碱价磷酸一二(六羟基乙基)磷酸。他们发现，使用溶于环己烷中的这种试剂时，Eu和Am的萃取率与试剂浓度成2.5次方关系，与酸度成三次方倒数关系。K值在环己烷中500倍高于苯中。Gorican和Grdenic<sup>56</sup>)发现，溶于石油英中的二羟基二氢甲叉二磷酸酯是从强酸溶液中RE和所有其它M<sup>+3</sup>元素(AI、Cr除外)的很强的萃取剂。这些化合物在结构上与用甲叉基联接的两个一碱价磷酸酯相似，但化学行为上，它们与一碱价酸和二碱价酸不同，也许像双螯合剂。

HDEHP是很稀的无机酸中的强萃取剂，也是大多数任意浓度的羧酸中的强萃取剂，如果用氨基多醋酸络合，能减小K值几个数量级。这类氨基多醋酸甚至能更有效的降低三价铈系元素的萃取率。Weaver和Kappelmann<sup>57-59</sup>)利用这一事实，定出分离两族元素的方法。从含有二乙三胺五乙酸(DTPA)的乳酸(PH为3)中萃取很有效，特别是对不含原子量重于Cm的铈系元素的混合物。在此体系中，可萃性最小的铈系元素是Nd，其萃取率大约10倍于可萃性最大的铈系元素Cf，大约40倍于Cm的可萃性。可用2—乙基己基苯基磷酸代替HDEHP，但族分离效率大约只有HDEHP的一半。Baybarz<sup>60</sup>)研究了有关这种体系的重铈系元素与络合剂的离解常数。

Crouse和Horner<sup>61</sup>)观察了对HDEHP萃取稀土时的一种影响，这种影响是任何人试图从不纯溶液中进行萃取造成的。溶液中含有足够的酒石酸盐或柠檬酸盐，以防止在PH 5时可水解的元素沉淀，从这些溶液中萃取RE，当存在Fe、Al或特别是存在Cr(Ⅲ)时，萃取大大迟缓，萃取率大大下降。含Cr溶液的平衡时间需要许多小时。所研究的几种稀土的各个行为也有相当大的差别。

Kруцк和Ллека<sup>62</sup>)研究用TBP和磷酸二丁酯分别从17N HNO<sub>3</sub>和0.5N HNO<sub>3</sub>中萃取，分离Nd—La、Nd—Pr、Y—Nd及Ho—Nd对，并发现后一体系较有效。Парпушева等人<sup>63</sup>)查明，用磷酸二戊酯从很稀的HNO<sub>3</sub>中萃取Y和Eu时，萃取率与萃取剂浓度成三次方关系，与H<sup>+</sup>离子浓度成三次方倒数关系，而与NO<sub>3</sub><sup>-</sup>离子浓度无关。

Peppard等人<sup>64</sup>)研究了溶于甲苯中的三种酸性磷酸酯：2—乙基己基氯甲磷酸，HEH(CIMP)；2—乙基己基苯基磷酸，HEH(OP)；和2—乙基己基2—乙基己基磷酸，HEH(EHP)，对一些RE、Cm及Cf的萃取。他们发现，从HClO<sub>4</sub>、HCl和HNO<sub>3</sub>中萃取时，K值与萃取剂浓度的三次方成正比和与H<sup>+</sup>离子浓度成反比。K值随着Z近似直线增加，随着阴离子按下列次序变化：ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>>Cl<sup>-</sup>>NO<sub>3</sub><sup>-</sup>，当存在有酸的Na盐，特别是存在有NaClO<sub>4</sub>时，K值就下降。将这些萃取剂与一碱价磷酸HDEHP及二辛基苯基磷酸(HDOФP)比较，K值有很大差别，其次序如下：HDOФP>HEH(CIMP)>HEH(OP)>HDEHP>HEH(EHP)。总范围约为10<sup>7</sup>。

Kolarik和Pankova<sup>65</sup>)将HDEHP与磷酸二正丁酯、磷酸二正辛酯及磷酸二异戊酯

作了比较。K值由于烷基支化但不是由于碳原子链长变化而有颇大的下降。SF值只稍受烷基结构或大小的影响。LogK只与Z在60以上的元素的离子半径成反比。

Peppard等人<sup>66)</sup> 研究用n-辛基和2-乙基己基次磷酸的苯溶液从氯化物溶液中对一些RE、Am及Cm的萃取。K值与H<sup>+</sup>离子浓度的三次方成反比。LogK与Z不成直线关系。SF值随着萃取剂浓度的降低而提高,就是说,K对于试剂浓度的依赖性,随着Z的增加而减弱。

正如Warren和Suttle<sup>67)</sup> 首先所报导,二碱价烷基磷酸是稀土的很强的萃取剂,但这类酸之间只有微小的差别。由于这些事实,这类试剂在一碱价酸中很小的污染,例如单一(2-乙基己基)磷酸在HDEHP中污染,能造成单碱价酸中确定K值的颇大误差,特别是RE浓度为示踪剂级时。它们在同样条件下,也能降低SF值。然而,作了用二碱价磷酸分离RE的可能性的研究。Lockwood<sup>68)</sup> 报导了用单十二烷基磷酸从含EDTA的醋酸盐溶液中进行萃取的研究,研究是通过21级中间工厂的操作完成的。从重RE中分离Y的目的没有达到。Eisele和Bauer<sup>69)</sup> 在从含有二乙三胺五乙酸(DTDA)的溶液中萃取时,用直链月桂基磷酸比用支化的十二烷基化合物获得较好的分离,但两相分开不良。Y总是与重RE在一起。

Peppard等人<sup>70)</sup> 在生物放射性分析中利用单(2-乙基己基)磷酸的高度选择能力与分组选择能力从尿中萃取RE和一些别的元素。加入阴性协萃剂,2-乙基己醇,和进一步用HDEP萃取,进行分离。Baybarz和Leuze<sup>71)</sup> 报导说,所有RE(La除外)从浓HCl溶液中比Am、Cm优先萃取。

## 胺 萃 取 剂

一些重要的金属萃取剂包括长链胺及其胺盐。用这类试剂萃取,通常认为是阴离子交换形式。从低浓度的酸或盐中,RE的萃取率小,用某种伯胺和仲胺从硫酸盐溶液中萃取RE除外。Rice和Stone<sup>72)</sup> 发现,所研究的41种胺中,只有五种伯胺适用于萃取。其中只有一种以PrimeneJM-T牌号闻名的伯胺,看来完全适用于RE的分离。这种胺用14种水不混溶的溶剂中的任一种溶剂,但多半用煤油,稀释后萃取La。相邻RE的SF达到约1.4。另一种伯胺,Primene81-R,也能给出类似的结果,但这种萃取剂可溶于稀H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中,其分离效率随PH值和胺浓度及RE浓度而变化。一种仲胺—正辛基十七烷胺(BHDA)给出稍微低的SF。用这类胺时的K值随Z的增加而减小。

Rice<sup>73,74)</sup> 发现,往水相中加入某种氨基聚乙酸络合剂,能提高SF。乙二胺四乙酸(EDTA)、羟乙基乙二胺三乙酸(HEDTA)和二氮环己烷三乙酸(DCTA)有助于用PrimeneJM-T和Primene81-R分离Ce族稀土。EDTA和DCTA对Y族稀土的分离,也有一些作用。PrimeneJM-T是分离Y族元素最有用的胺,Primene81-R是分离La—Ce最有用的胺。BHDA即使有络合剂存在,也不是有效的分离剂。在任何这类胺系中的萃取,对PH值、萃取剂浓度和络合剂与RE浓度之比很敏感,致使很难控制多级分离过程。Bauer和Rice<sup>75)</sup> 用Primene81-R从硫酸盐溶液中萃取,改变3价Y在镧系元素中的位置。加入EDTA或二乙三胺五乙酸(DTPA)使得更易于分别从Y<sub>b</sub>中或Dy中分离出Y。

用叔胺从稀硝酸盐溶液中萃取RE，速度很慢，萃取率与硝酸盐浓度很有关系，以至用1 M叔胺溶液从6N  $\text{LiNO}_3$ 或 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液中萃取，能获得超过100的K。SF在这种萃取中是低的。Bauer<sup>76)</sup>加入DTPA，获得的 $\text{La}/\text{Ce}$  SF值，在PH为4时达到8，PH 2—3时， $\text{Tm}/\text{Yb}$ 的分离因数为3。萃取剂是溶于Socal 325惰性稀释剂中的Alamine—336， $\text{LiNO}_3$ 浓度为325克/升。结果指出这种萃取剂用于多级基础中的可能性，虽然对螯合程度的高度依存性能造成一些困难。

Wolf等人<sup>77)</sup>在用叔胺从浓 $\text{LiNO}_3$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶液的多级萃取操作中取得一些分离，Ichikawa<sup>78)</sup>将RE包括于用各种胺从硫酸盐溶液萃取大多数金属的研究中。Guest和Bouvier<sup>79)</sup>在从硫酸盐溶液萃取稀土时，用二(十三烷P)胺作为分析工具。

本书第1卷中已提到为了从裂变产物RE中分离超铀元素，使用叔胺氯化物从浓 $\text{LiCl}$ 溶液中进行萃取。这种方法目前已研究成功，正用作提纯多克量的这些新元素的主要手段。这种方法最后会用来制取许多公斤Am和Cm。几乎所遇到的、料想不到的困难皆来源于被处理元素的非常高的放射性。这也包括下述情况，即可萃性最小的钍系元素和可萃性最大的镧系元素之间的单级SF大约为100， $\text{Ce}(\text{IV})$ 被辐射部份氧化成 $\text{Ce}(\text{III})$ 并被萃取。最值得注意的是在氯化物溶液中发生这种氧化。一些文献<sup>80-87)</sup>阐述了上述方法的发展和运用。一些工作人员用 $\text{MgCl}_2$ <sup>88)</sup>或 $\text{LiCl}$ 和 $\text{CaCl}_2$ 的混合物<sup>89)</sup>代替 $\text{LiCl}$ ，作了一些试验，试图确定萃入胺氯化物系中的化合物<sup>90)</sup>。

一些含长碳链的季胺化合物是有用的萃取剂。它们的行为有点同叔胺类似，但它们在某些溶液中甚至是更强的萃取剂。Gerontopoulos等人<sup>91)</sup>发现，用Aliquat—336从 $\text{NH}_4\text{SCN}$ 溶液萃取RE(成硫氰酸盐形态)，其萃取率与萃取剂浓度成正比并与 $\text{NH}_4\text{SCN}$ 浓度的平方成正比。 $\text{Yb}$ 的可萃性大约60倍于 $\text{La}$ 。K值随着Z有规则地增加，只有Eu—Gd相反。Am的萃取率优于所有RE。Moore<sup>92)</sup>用Aliquat—336从硫氰酸盐溶液中优先萃取钍系元素，使其与镧系元素分离。Moore<sup>93)</sup>为了分析的目的，也使用Aliquat—336从中等浓度的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 中萃取富集三价镧系元素和钍系元素。这两系元素用此体系未能分离开。

## 其它各种萃取剂

RE的最新萃取剂中有环烷酸，通式为 $\text{RCOOH}$ 的一碱值羧酸，R是由环戊烷或其一种同系物衍生的基。Bauer和Lindstrom<sup>94)</sup>使用溶于二乙醚中或n-己醇中的、表观分子量为250的环烷酸作为硫酸盐溶液中的RE萃取剂。他们研究了萃取率同环烷酸浓度、环烷酸与RE比值、PH值以及RE加入浓度的关系。PH值提高到7.5时，他们将部份环烷酸移到水相中，使RE络合，在一些Ce族元素中获得大的SF。 $\text{Y}$ 的分离因数总是近似于一些Ce族元素和低于 $\text{Tb}$ 、 $\text{Dy}$ 和 $\text{Er}$ ，为2—4。加入足够的EDTA去络合所存在的大约一半RE，通常使萃取次序颠倒并使一些SF提高，特别是Y族元素之间的SF。用DTPA络合能提高Ce族元素的SF和降低Y族元素的SF。萃取率和分离因数大大决定于组份的比值，这就使人怀疑此法能否用于多级操作。

Алекперов等人<sup>95)</sup>也研究了RE环烷酸盐，他们发现，Ce和Y的萃取率与萃取剂浓度的二次方成正比，与 $\text{H}^+$ 离子浓度的二次方成反比。Корпусов等人<sup>69)</sup>取得了用羧酸萃取



分离RE法的专利权。

Brown等人<sup>97)</sup>用乙酰丙酮(AA)、氯仿和水组成的4元系和借助29级萃取装置中的对流分配对各组RE获得一些分离。氯仿中的AA抑制水解,水相中的甲醇能增加RE—AA络合物的溶度。K值表明,相邻RE的SF值随Z增加,但从未超过2。

Fischer等人<sup>98,99)</sup>使甲基异丁基甲酮(MIBK)流过48级连续混合澄清槽分离Y族稀土。头五级槽装有在饱和的 $\text{NH}_4\text{SCN}$ 中的RE硝酸盐,其余级槽中只装饱和的 $\text{NH}_4\text{SCN}$ 。从阳离子交换柱淋洗稀土时,稀土以Z递减的次序成连续带流出。相邻元素的SF测定值,随着Z从1.2提高到1.5。

Белоусов和Хахаев<sup>100)</sup>用醇从硝酸盐溶液中萃取RE, K值随酸度而提高和随烷基链的长度而变化,正—丁基 > 异—丁基 > (正—戊基, 异—戊基) > 正—己基 > 正—庚基 > (正—辛基, 正—壬基)。低酸度时,正—丁醇是大致象TBP那样强的萃取剂。Судариков等人<sup>101)</sup>当PH值从3.3提高到5时,用异戊醇就能完全萃取Sc、Y、La及Ce(成水杨酸盐)。Тушенко和Полукетов<sup>102)</sup>用苯萃取RE安替比林—水杨酸盐络合物。萃取时,一个克原子的RE需要1.5克分子的安替比林。Shigematsu等人<sup>103)</sup>用溶于苯中的乙酰丙酮和二苯酰甲烷进行萃取,从Y和RE中萃出Sc。Dyrssen<sup>104)</sup>研究了 $\beta$ -异丙基草酚酮(IPT)对27种元素,包括5种RE元素的萃取。四个IPT分子与一个RE原子结合。测定了平衡常数,借此可提出分离条件。Sekine和Ono<sup>105)</sup>研究了6种乙酰丙酮衍生物及它们与TBP的加合物对Eu的萃取。

其它萃取系统将与研究时所用的技术或与它们所显示的协萃性能一起论述。

## 萃取色层分离——一种新技术

萃取色层分离是近五年来有了很大发展的一种新技术。在这种萃取技术中,一个液相在柱中载体上保持固定。最初,水相是固定相,但找到负载有机萃取剂作固定相时,适用性就大为增加,在这点上,过去曾采用“逆相色层分离”名称。这个名称,目前看来,容易引起混乱,它只有一点历史上的意义。在采用的其它名称中,“分配色层分离”表示这种技术的功能,但是最确切的名称是Hulet<sup>106)</sup>提出的“萃取色层分离”,这一名称没有区别那一种相是固定相,因为这个问题不重要。

自从研究人员早先用磨碎的橡皮塞这种材料作萃取剂的载体以来,曾取得了许多进展。目前广泛使用像纤维素粉、Corvic(氯乙烯—醋酸乙烯共聚物)、聚乙烯、聚四氟乙烯及Kcl—F这类很细的惰性有机材料。像硅藻土和硅胶这类无机粉(用二甲基二氧硅烷的粘附薄膜作成疏水的)或类似的材料也同样有用。萃取色层分离柱可准备如下:将载体材料与适当数量的纯态萃取剂或溶于永久稀释剂中的萃取剂混合,并将混合物装于“乾”型柱管内,或悬浮于水介质中,或将萃取剂简单倒入载体材料柱中,随后用水溶液冲洗掉过量的萃取剂。结果制成多级单向萃取柱,级高可以小到等于一毫米的微小分数,这取决于载体材料的成份和粒度、萃取剂和水相的性质、以及流速和温度等操作条件。萃取剂为固定相时,待分离的元素溶于水溶液中装于柱上,在水溶液中这些元素很容易被萃出,然后用适当的水相选择反萃或淋洗这些元素。