

稀土元素的分离技术

稀土元素家族由镧系（镧到镨十五种金属）元素和 21 号元素钪及 39 号元素钇共同组成。由于其出色的化学、光学和磁学特性，稀土元素成为众多高附加值材料中的关键组成部分，尤其是在石油精炼催化剂、彩色电视用荧光粉、平板显示、永久磁体及混合动力机车的充电电池等领域应用广泛。中国也是世界上稀土资源储备最为丰富的国家，工业储量达到世界总储量的 60% 以上。由于这些元素相互之间化学性质十分近似，彼此之间的有效分离一直是稀土分析化学界的难题和热点之一。

传统提取和制备稀土元素的方法包括以下几个主要步骤：首先是从砂石和岩矿中分离出稀土的有效矿产组分，通常需要经历重力选矿、矿表浮游选矿、磁性和静电吸附等系列分离过程。其次是将所得到的稀土原矿在酸性或碱性的溶液中进行溶解，加入草酸将稀土沉淀出来，最后在高温下热分解稀土草酸盐得到含多种稀土氧化物的混合氧化物。最后将混合稀土氧化物进行分离和提纯，得到纯度可达 99.9-99.99% 的高纯单一稀土氧化物。由于稀土离子半径差距小，且电荷相等，造成化学性能十分相似，给它们的分离带来难度。目前，成熟的分离稀土的方法是先利用化学分离法将稀土进行分组，得到钪组（又称轻稀土）和钇组（又称重稀土）稀土氧化物。然后再将两组中的稀土一一分离得到单一高纯稀土氧化物。工业上获得单一稀土的方法有溶剂萃取法和离子交换法，目前，主要采取的是溶液萃取法。在分离流程中，需采用环烷酸或磷酸基萃取剂 20 余次连续和平行萃取才能获得高纯度的单一稀土。由于纯化流程中涉及到萃取剂、有机溶剂、强酸强碱的大量使用，且操作繁琐，使得整个纯化过程产生大量的废弃物，对环境污染大，需花费很高的治理费用。近年来，一些新兴的萃取模式和提纯技术的出现使得上述传统的分离方式有了极大地改善，从而引起了研究者的重视。

稀土分离技术在材料科学、环境科学及生命科学等领域扮演着重要的角色，其分离途径包括液-液萃取、固相萃取和色谱分离三大发展方向。

液液萃取法是在液体混合物中加入与其不相混溶（或稍相混溶）的选定溶剂，利用组分在不同溶剂中的不同溶解度，即利用组分在两种不相溶液体之间分配系数的不同而使组分得到分离或提取的方法。通常情况下，一种液相是水溶剂，另一种液相是有机溶剂。可通过选择不同的有机溶剂控制萃取过程的选择性和分离效率。例如，研究者采用噻吩甲酰三氟丙酮和安息香酸共同作用萃取稀土元素，将全过程的热力学参数列出后发现，随着原子序数的增加，在水分子数目等同的前提下，由稀土自身带来的熵变成为主要影响因素，从而致使协同萃取效率进一步降低，该结果为后期优化协同萃取的条件奠定了理论基础。Nakashima K 等在有机萃取相基础上继续改进，尝试使用离子液体作为液-液萃取的全新介质。实

验中将辛基苯基 N,N-二异丁基氨甲酰甲基氧化膦溶于 1-丁基-3-甲基-咪唑啉六氟磷酸盐,以此取代有机溶剂成为萃取介质,大大提升了稀土离子的萃取效率和选择性。近期在液-液萃取过程中形成了一类新的膜分离技术,其关键过程是在有机相-水相相接触的固定界面上完成。有研究组基于 2-乙基己基膦酸-2-乙基己基酯对混合稀土元素进行微孔膜萃取,全面探讨了 pH 值、酸浓度及萃取时间的影响,最终回收率超过了 90%。与传统萃取模式比较,所使用的样品量大幅减少。

固相萃取是从八十年代中期开始发展起来的一项样品前处理技术,由液固萃取和液相色谱技术相结合发展而来,主要用于样品的分离,净化和富集。与液-液萃取相比较,该法能减少有机溶剂的用量,可自动化批量处理且重现性好。而固定相的改性与优化是近年来的研究热点。在主-客体化学中,分子印迹聚合物在作为合成的受体可为目标分子提供有效结合位点,其特殊的锁匙对应结构为其在固相吸附中对客体分子的响应提供了便利。最近针对金属元素分离的离子印迹聚合物也逐渐被开发出来。Delaunay N 课题组采用 5,7-二氯-8-羟基喹啉与稀土钷离子形成二元配合物或后者同时与 5,7-二氯-8-羟基喹啉及乙烯基吡啶得到三元配合物作为核心思路,构筑了基于苯乙烯和二乙烯基苯的新型离子印迹聚合物体系,实现了对多种稀土离子的分离。

色谱分离也是稀土萃取的重要方法之一,其具有分离速度快,消耗试样少,可实现在线分析等众多优势。固定相常规的有碳 18 硅胶、离子交换树脂和萃淋树脂等。Lambrini V 等使用液相色谱分离技术,选择 α -羟基异丁酸作为淋洗剂,基于 4-(2-吡啶基偶氮)间苯二酚柱进行选择性吸附,检出限可低至纳克量级,完成了稀土钷与其他镧系元素的有效分离。为了进一步提高分离效率和降低溶剂的使用,研究者还开创出一种由配体辅助式的色谱分离方法。其中二氧化钛作为廉价的吸附剂,乙二胺四乙酸被吸附在二氧化钛之上,而该多氨多羧酸对稀土离子产生强烈的配位作用。研究通过模型模拟和实验数据证实,其对镨、钆和钷离子的分离效果好(纯度均超过 95%)。