

铷、铯分离提取技术研究进展*

王威^{1,2}, 曹耀华^{1,2}, 高照国^{1,2}, 刘红召^{1,2}

(1. 中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所, 河南 郑州, 450006; 2. 河南省黄金资源综合利用重点实验室, 河南 郑州, 450006)

摘要: 由于具有优异的光电效应性能和很强的化学活性, 铷和铯在现代高科技领域中应用前景光明。近年来, 铷和铯的应用及其分离提取技术得到了广泛研究。本文系统评述了铷和铯分离提取技术的现状, 比较了各种方法的优缺点, 并对铷和铯分离提取技术的发展进行了展望。

关键词: 铷; 铯; 沉淀法; 离子交换; 萃取

中图分类号: TD826+.4; TD826+.5 **文献标识码:** B **文章编号:** 1001-0076(2013)01-0054-05

Research Progress of the Separation and Extraction of Rubidium and Cesium

WANG Wei^{1,2}, CAO Yao-hua^{1,2}, GAO Zhao-guo^{1,2}, LIU Hong-zhao^{1,2}

(1. Zhengzhou Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Zhengzhou 450006; 2. Comprehensive Utilization Key Laboratory of Gold Resource in Henan Province, Zhengzhou 450006, China)

Abstract: There is a promising prospect for application of rubidium and cesium in modern high-tech field because of their excellent photoelectric performance and strong chemical activity. In recent years, the separation and extraction technology of rubidium and cesium has been widely studied. This paper systematically reviews the status of rubidium and cesium separation and extraction technology, comparing the advantages and disadvantages of various methods, and the future of separation and extraction technology of rubidium and cesium is also discussed.

Key words: rubidium; cesium; precipitation; ion exchange; extraction

铷和铯金属质软, 具有延展性、熔点低, 其导电性和导热性是所有已知材料中最好的。铷和铯具有独特的光电效应, 光电阈最大, 电子逸出功最小, 从可见光到红外光谱线、紫外光谱线, 均能有效地观察到电离放出电子。铷和铯优异的光电特性及其化学活泼性, 在各个技术领域里有着其它金属元素不能代替的用途。铷和铯独特的光电特性被用于制造光电管和光电倍增管的光电阴极材料。铷和铯又是红外技术的必需材料, 可制作红外线滤光器、辐射能接受器、电子—光学变换器等, 是侦察望远镜、夜视仪、红外检测仪等电子仪器的重要组件。铷和铯还可以

用于电光源、激光技术、荧光物质和电源等方面。在催化剂方面, 铷和铯的化学活性高, 电离电位低, 能改变主催化剂的表面性质, 使催化剂具有更好的活性、选择性、稳定性, 目前已广泛应用于氨合成、硫酸合成等催化合成反应中。在医药上, 铷、铯盐类可用来生产安眠药、镇静剂及医治癫痫病等疾病的药剂。此外, 用铷和铯制作的热电换能器在新能量转换中的应用显示了光明的前景, 是人们都在寻求的新的提高效率 and 节约燃料, 减少环境污染的能量转换方法^[1,2]。

铷、铯在地壳中的含量分别为 $5.1 \times 10^{-5} \sim$

* 收稿日期: 2013-06-15; 修回日期: 2013-08-12

基金项目: 国土资源部地质调查工作项目(编号: 12120113088000)

作者简介: 王威(1983-), 男, 汉族, 河南沈丘人, 助理研究员, 博士, 主要从事金属矿产资源综合利用研究。

3.1×10^{-4} 和 $1.2 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-5}$, 按元素丰度排列分别位居第 16 位和第 40 位。我国铷、铯资源丰富, 主要赋存于铯榴石、锂云母等矿石和盐湖卤水中。铷、铯常与其它碱金属元素钾、钠、锂共存共生, 给铷、铯的分离和提纯带来较大困难^[3]。目前分离提取铷和铯的主要方法有沉淀法^[4-6]、离子交换法^[7-10]和溶剂萃取法^[11-13]等, 并且人们仍在研究其他有效的方法。本论文主要就近年来国内外分离提取铷和铯的方法进展进行了评述。

1 沉淀法

沉淀法是利用溶液中的金属离子与某些试剂反应生成难溶化合物或结晶沉淀的特性, 将其从溶液中分离出来的方法, 主要用于早期的铷、铯工业生产中^[8]。沉淀剂的种类主要包括杂多酸、络合酸盐、卤化物、矾盐等化合物。研究较多的沉淀剂有硅钨(钨)酸、碘铋酸钾、氯铂酸、四氯化锡、三氯化铋、氯化碘和硫酸铝等^[6]。尽管沉淀法提取铷、铯具有回收率高的优点, 但目前有些沉淀剂的价格较高, 并且沉淀过程较复杂, 生成的沉淀物稳定性差等因素的制约, 在工业应用中的比重越来越小。

2 离子交换法

离子交换法是铷、铯分离提取的一个重要方法, 主要用于低浓度铷、铯的富集和分离。该法工艺简单, 选择性好, 回收率高并且易于实现工业化^[15]。用于铷、铯分离提取的离子交换剂大体可分为有机离子交换剂和无机离子交换剂两类。

有机离子交换剂主要包括一些螯合树脂, 虽然该类树脂交换容量大, 但耐热性和抗辐射性能较差, 并且易受高价金属离子的干扰, 在工业应用中价值不大。无机离子交换剂以其选择性较高、离子交换过程易于控制、可以连续操作、耐热性较好和抗辐射等优点成为人们研究的重点^[3,7]。目前, 国内外研究较多的无机离子交换剂可分为天然及人造沸石、杂多酸盐、多价金属磷酸盐、亚铁氰化物和铁氰化合物等类型。

沸石是一种晶状铝硅酸盐, 其矿物结构有较大的比表面积和孔体积, 具有良好的吸附性能和离子交换性能, 并且沸石资源丰富, 价格低廉, 因此受到学者的广泛研究。康定学等研究了缙云县斜发沸石对浓盐溶液中碱金属离子的交换性能, 并针对某厂碱金属浓盐溶液制定了有效铷、铯的提取工艺^[16]。郑绵平院士研究了斜发沸石分离提取羊八井地热水

中碱金属元素的性质, 指出 Na^+ 型斜发沸石对铯有较好的分离性能^[17]。刘正浩在研究斜发沸石从酸性放射性废水中除铯时也得到 Na^+ 型沸石对铯的分配系数较高的结论^[18]。中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所的王秋霞利用天然斜发沸石为吸附剂, 铵盐作解吸剂对羊八井热水中的 K^+ 、 Rb^+ 和 Cs^+ 进行回收, 结果表明在吸附和解析过程中可通过控制条件达到 K^+ 、 Rb^+ 和 Cs^+ 的分离^[19]。王金明和易成发做了大量关于天然沸石和改性沸石吸附铯的工作, 主要研究了 4A 沸石吸附铯的性能, 通过 4A 沸石与天然沸石吸附性能的比较, 说明 4A 沸石具有更好的吸附性能^[20-23]。国外对沸石交换剂处理放射性废液中 $^{137}\text{Cs}^+$ 研究也较重视。Noecker 在研究碱性放射性废液中处理 $^{137}\text{Cs}^+$ 时, 认为沸石离子交换为最佳系统, 对 $^{137}\text{Cs}^+$ 去除因数达 10^4 ^[24]。Alfredo 等研究了沸石在含铝酸钠和硝酸钠的碱性溶液中对 Cs^+ 的吸附性质, 并进行吸附动力学探讨^[25]。Dyer 等对蒙古某天然斜发沸石吸附 ^{137}Cs 和 ^{90}Sr 的性能进行了研究^[26]。Rajec 等利用斜发沸石进行了铯提取分离的研究, 结果显示铯离子比其他碱金属离子优先被吸附^[27]。

杂多酸盐类离子交换剂主要有磷钼酸盐、磷钨酸盐、砷钨酸盐等。由于磷钼酸铵离子交换剂对碱金属具有较高的选择性, 磷钼酸铵在铷、铯提取分离中的研究较多。Lehto 等研究了 12-磷钼酸铵对碱金属离子的吸附性能, 结果表明 12-磷钼酸铵对 Cs 有较高的吸附容量^[28]。自贡轻工研究院采用大颗粒磷钼酸铵研究了磷钼酸铵从气田水析钾母液中提取 Rb^+ 、 Cs^+ 的工艺, 铷、铯总回收率大于 60%^[29]。但是, 磷钼酸铵是微晶体, 不能直接装柱, 且不易洗脱, 易被还原^[8]。为了解决磷钼酸铵的缺陷, 人们对磷钼酸铵的改性做了大量工作。王佳兴等研究了一种含有磷钼酸铵的珠状“粉末”包埋树脂从气田水中提取分离 Rb^+ 、 Cs^+ 的性能, 这种树脂对铷、铯吸附率分别达 85% 及 95% 以上, 并且易于洗脱^[30]。田国新等制备的粒状磷钼酸铵结晶对 Cs^+ 有较大的交换容量和很好的选择性, 且耐辐射, 可用于酸性高放裂变废液中 ^{137}Cs 的分离^[31]。秦玉楠利用自制新型磷钼酸 AMoP/SiO_2 离子交换剂从制盐母液中直接提取铷和铯。相应的 CsCl 和 RbCl 的提取率均可达 92% 以上, 经氯化铵再生处理, 可反复再生使用^[32]。此外, 对其它杂多酸盐的交换性能也有报道, 但因其分离因数较低都不具备实际应用价值^[33]。

多价金属酸性盐的研究以多价金属磷酸盐(ZrP, TiP, SnP 等)为主,其中研究较多的是 ZrP 和 TiP^[34]。臧春梅等制备一种球形水合二氧化钛磷钼酸铵(HTO-AMP)离子交换剂,该离子交换剂对铯有较好的吸附和解析性能^[35]。孙兆祥等研究了一系列磷酸盐-磷钼酸铵复合离子交换剂及其对 K⁺、Na⁺、Rb⁺、Cs⁺ 的吸附解析性能,结果表明,磷酸盐-磷钼酸铵复合交换材料性能稳定并可循环使用^[36]。紧接着又制备出焦磷酸钛-磷钼酸铵复合离子交换剂,该离子交换剂比磷酸钛-磷钼酸铵对 Cs⁺ 的交换容量大^[37]。邓启民等合成了磷酸锆-磷钼酸铵复合离子交换剂,该材料对 Cs⁺ 的有较高的交换容量^[38]。

铁氰化物分离铷、铯的研究可分为两个阶段:20 世纪 60 至 70 年代,人们主要关注亚铁氰化物在铷、铯的分离提取中的应用。亚铁氰化物交换剂在非氧化性酸中有较好稳定性,但与氧化性酸接触,Fe(II)部分转化为 Fe(III),在碱性介质中有水解现象^[33]。80 年代以来,铁氰化物逐渐受到人们的重视。Jane 等对铁氰化物的制备及其对碱金属的吸附性能进行了大量研究,发现铁氰化钴对铷、铯的交换容量分别为 3.4 mmol/g 和 1.68 mmol/g^[39-42]。锁箭等研究了用铁氰化铜作离子交换剂从制盐卤水中富集提铷工艺,一次吸附率达 70%,离子交换剂饱和和交换容量达 78.8 mg/g,且溶损率很低,能再生使用^[43]。

3 溶剂萃取法

溶剂萃取法由于具有处理容量大,反应速度快,易于实现连续化操作等优点,近年来在铷、铯的分离提取中受到广泛研究。用于铷、铯分离提取的主要萃取剂有冠醚、酚醇类试剂、二苦胺及其衍生物等。目前应用最广泛的是冠醚类试剂和酚醇试剂^[1,7,8]。

由于空穴尺寸与离子直径之间的匹配性,利用冠醚孔穴的大小和取代基的不同可分离体积不同的阳离子。Alfieri 等首次合成 1,3-交替-对叔丁基杯[4]冠-6,此类化合物具有识别金属离子的能力,且在放射条件、酸性和高温环境下构象稳定,使得杯冠类化合物成为萃取 Cs⁺ 的研究热点^[44]。四川大学的杜瑛等以二烷基二苯并-21-冠-7 为萃取剂,研究了其萃取铯的性能,单级萃取率最高达 90.06%^[45]。高建勋等综述了与从高放废液中去除铯离子有关的杯冠化合物的合成方法和对金属离子的配位识别能力及分子模拟等方面的研究进展情

况,并对杯芳冠醚在处理含铯废水中的应用以及已有杯芳冠醚与铯离子的作用机理进行初步的探讨^[46,47]。指出,交替构象的杯[4]冠-6 化合物是分离 Cs⁺ 的优良萃取剂,但选择高效的杯[4]冠-6 化合物并将它应用于萃取 Cs⁺ 的实际工艺尚需进一步的研究。

醇酚类试剂中应用最多的是 4-叔丁基 2(α-甲苄基)酚(t-BAMBP),是一种弱酸性取代苯酚,具有稳定性好、不易挥发、选择性强、易于反萃、毒性小等优点,很多文献对其萃取反应的机理及其溶液的物理化学性质进行了研究。汪明礼对 t-BAMBP 萃取制备高纯氯化铯进行研究,可得到纯度大于 99.98% 的氯化铯^[48]。陈正炎等研究了 t-BAMBP 萃取分离铷、铯时稀释剂及相关因素的影响,指出介电常数小的惰性溶剂能防止 t-BAMBP 在稀释剂中以氢键形式聚合,因此在 t-BAMBP 萃取体系中,宜采用此类稀释剂, t-BAMBP 萃取铷铯的过程为放热过程,保持萃取过程中较低温度可以促进铷、铯萃取^[49,50]。陈正炎等进一步研究了 t-BAMBP 从碱性水相中萃取铷、铯的机理,并对江西锂厂提供的铯料液和铷料液进行分离提取,在选定的相比,萃取和洗涤级数下,在箱式混合澄清槽中分馏萃取,分离制得 CsCl 和 RbCl 产品纯度均在 99.9% 以上,铷铯的回收率分别为 98% 和 94% 以上^[51]。杨玲等系统考察了 t-BAMBP 萃取铷铯时稀释剂对萃取的影响^[52]。安莲英对 t-BAMBP 萃取分离提取四川平落高钾卤水中的铷进行研究,最终获得纯度 97.5% 的 RbCl,铷总萃取率达 92.7%。由于 t-BAMBP 工业化生产较易,且 t-BAMBP 萃取铷、铯具有萃取效率高、可循环性高、毒性较低等特点,成为我国 Rb、Cs 工业生产的重要方法^[53-55]。

4 盐-醇-水三元体系

盐-有机溶剂-水体系及其应用已有大量的研究报道,碱金属盐-有机溶剂-水平衡体系已成功应用于金属提纯,海水淡化等方面。但直到近年来才出现关于 Rb 盐和 Cs 盐在醇-水双液体系中相平衡的研究。胡满成等测定了 Cs₂CO₃-C₂H₅OH-H₂O 体系的相平衡数据,并对一系列 Rb 盐、Cs 盐-醇-水体系的相平衡展开了研究^[56]。岳涛等研究了碳酸铷在纯水及无水乙醇中的等温平衡溶解度,发现体系在饱和及非饱和条件下皆出现分层现象^[57,58]。孟梅等研究了 CsCl-C₂H₅OH-H₂O 三元体系在不同温度时的平衡溶解度,氯化铯在乙醇-

水混合溶剂中分层的临界温度为 29.5°C ^[59]。翟全国等研究了 $\text{Cs}_2\text{SO}_4 - \text{ROH} - \text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{Cs}_2\text{CO}_3 - \text{ROH} - \text{H}_2\text{O}$ 三元体系的相平衡关系。结果表明在所研究的三元体系中只有 $\text{Cs}_2\text{SO}_4 - \text{CH}_3\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Cs}_2\text{CO}_3 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ 体系没有发生分层现象,而且随温度的升高和脂肪醇中碳原子个数的增加,分层区域增大^[60,61]。张晓蕾等研究了 $\text{Cs}_2\text{SO}_4 - \text{PEG}(1000, 4000, 10000) - \text{H}_2\text{O}$ 三元体系和 $\text{Rb}_2\text{SO}_4/\text{Rb}_2\text{CO}_3/\text{CsCl} - \text{PEG} - \text{H}_2\text{O}$ 三元体系的相平衡情况,结果发现,在所研究的体系中均出现分层现象,而且随温度的升高和聚乙二醇分子量的增加,分层区域增大^[62]。Gomis 课题组首先开展了对 $\text{NaCl} - \text{KCl} - n - \text{C}_4\text{H}_9\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ 等四元体系的研究^[63]。王惠等研究了四元体系 $\text{CsBr} - \text{LaBr}_3 - \text{HBr} - \text{H}_2\text{O}$ 的相化学关系,在该体系中发现了一种新型化合物 $5\text{CsBr} \cdot 2\text{LaBr}_3 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ ^[64]。王美霞研究了不同温度下 $\text{KCl} - \text{CsCl} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{CH}_3\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ 四元体系的相平衡情况。试验结果表明, $\text{KCl} - \text{CsCl} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ 体系出现了分层现象,随着温度的升高,体系分层的范围逐增大,并且温度越高,体系分层时所需的乙醇量越少^[65]。目前,稀碱金属盐—有机溶剂—水相平衡体系已经得到广泛的研究,但应用到稀碱金属盐分离纯化还需要更多工作。

5 结束语

铷、铯是重要的稀有贵金属,铷、铯及其化合物在电子、催化、磁流体等领域,特别是高科技领域有着重要的应用。如何实现铷、铯的高效分离得到了人们的广泛研究,但大多数仍处于实验阶段,尚无成熟技术的大规模工业应用。目前,工业上用于铷、铯提取分离的生产工艺主要是以 $t - \text{BAMBP}$ 为萃取剂的溶剂萃取体系。本文通过对目前铷、铯分离提取方法的比较,认为设计合成具有特殊孔径的无机离子交换材料的离子交换法和制备以 $t - \text{BAMBP}$ 为代表的萃取剂的萃取法将是最有发展前景的提取方法,盐—醇—水三元体系作为一种环境友好的分离提取技术将成为铷、铯分离提取的一个重要的研究方向。随着高新技术的发展,铷、铯的需求将进一步增加,在现有研究的基础上继续研究开发新的分离提取技术具有十分重要的意义。

参考文献:

[1] 闫明,钟辉,张艳. 卤水中分离提取铷、铯的研究进展[J]. 盐湖研究,2006,14(3): 67-71.

- [2] 李静萍,许世红. 长眼睛的金属—铷和铯[J]. 化学世界,2005(2): 85-117.
- [3] 曹冬梅,张雨山,高春娟,等. 提铷技术研究进展[J]. 盐业与化工,2011,40(1): 44-47.
- [4] 邓飞跃,尹桃秀,甘文文,等. 锂云母提锂母液中钾铷铯的综合利用[J]. 矿冶工程,1999,19(1): 50-52.
- [5] 常启明,陈正炎. 有色金属进展[M]. 长沙:中南工业大学出版社,1995.
- [6] 杨志红,杨磊,丁有钱,等. 沉淀法分离 Cs 和 Rb 的研究[J]. 核化学与放射化学,2004,26(2): 93-98.
- [7] 蒋育澄,岳涛,高世扬,等. 重稀碱金属铷和铯的分离分析方法进展[J]. 稀有金属,2002,26(4): 299-303.
- [8] 闫树旺,唐明林. 卤水中铷铯的分离与提取[J]. 矿物岩石,1993,13(2): 113-119.
- [9] 何寿椿,唐任寰,孙亦樑. 用硝酸或硝酸—丁醇作淋洗液的阳离子交换分离[J]. 化学学报,1963,30(2): 120-123.
- [10] 叶明吕,陆哲俊,秦春扣,等. 放射性铯在沸石中的吸附与迁移的研究[J]. 核科学与工程,1994,14(1): 72-77.
- [11] 陈正炎,赵伟,王秀香. $t - \text{BAMBP}$ 联合萃取铷铯[J]. 稀有金属,1992(02): 81-85.
- [12] 刘雪颖,杨锦瑜,陈晓伟,等. $t - \text{BAMBP}$ 分离铷钾萃取机理及热力学函数研究[J]. 核化学与放射化学,2007,29(3): 151-155.
- [13] Qunxuan Yan, Xinhai Li, Zhixing Wang, et al. Extraction of valuable metals from lepidolite[J]. Hydrometallurgy, 2012, 116-118.
- [14] 朱翔,胡满成. 稀碱金属铷、铯盐—混合溶剂多元体系相平衡研究进展[J]. 化学研究与应用,2009,21(3): 286-292.
- [15] 王斌,吉远辉,张建平,等. 盐湖 Rb、Cs 资源提取分离的研究进展[J]. 南京工业大学学报(自然科学版),2008,30(5): 104-110.
- [16] 康定学,陈完满,刘子琴,等. 用斜发沸石岩分离提取卤水中钾、铷、铯[J]. 化工学报,1983(2): 173-183.
- [17] 郑绵平,王秋霞,多吉,等. 水热成矿新类型—西藏铯硅华矿床[M]. 北京:地质出版社,1995.
- [18] 刘正浩. 从动力堆元件 1AW 中分离和回收铯-137[J]. 北京师范大学学报:自然科学版,1980,(2): 63-72.
- [19] 王秋霞,张大维,李琦,等. 羊八井地热水提铯初步研究[J]. 湿法冶金,1993(4): 18-21.
- [20] 王金明,易发成. 浙江天然沸石对 Cs^+ 的吸附性能研究及其晶体结构表征[J]. 硅酸盐通报,2010,29(3): 670-675.
- [21] 王金明,易发成. 合成沸石对模拟核素 Cs^+ 的吸附性能研究[J]. 核动力工程,2006,27(3): 108-112.
- [22] 王金明,易发成. 几种矿物材料对 Cs^+ 吸附性能的研究[J]. 核化学与放射化学,2006,28(2): 117-121.
- [23] 易发成,钱光人,李玉香,等. 人工合成 NaA 型沸石对铯铷的吸附研究[J]. 西南工学院学报,1999,14(4): 38-42.
- [24] NOECKER M C, MASTERSON B P, WIEMAN C E. Precision measurement of parity nonconservation in atomic cesium: A low-energy test of the electroweak theory[J]. Phys Rev Lett, 1988(61): 310-313.
- [25] Alfredo marrocchelli, Loris Pietrelli. Cesium adsorption with zeolites from nuclear high salt content alkaline wastewaters[J].

- Solvent extraction and ion exchange 1989, 7(1):159-172.
- [26] DYER A, CHIMEDTSOGZOL A, CAMPBELL L, et al. Uptake of cesium and strontium radioisotopes by natural zeolites from Mongolia [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006 (95):172-175.
- [27] Rajec P, Domianová K. Cesium exchange reaction on natural and modified clinoptilolite zeolites [J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2008, 275(3):503-508.
- [28] Lento J, Harjula R. Separation of Cesium from nuclear waste solutions with hexacyanoferrate and ammonium phosphomolybdate [J]. *Solvent Extr Ion Exch*, 1987, 5(2):343-352.
- [29] 稀有金属手册编辑委员会. 稀有金属手册(下册)[M]. 北京:冶金工业出版社, 1995.
- [30] 王佳兴, 郁仁荣. “粉末包埋”型离子交换树脂的研究[J]. 离子交换与吸附, 1992, 8(3):205-210.
- [31] 田国新, 翁皓民. 粒状十二磷酸铝铵结晶的合成及对 Cs^+ 交换性能研究[J]. 离子交换与吸附, 1996, 12(2):149-153.
- [32] 秦玉楠. 从制盐母液中直接提取铯和铷的新方法[J]. 无机盐工业, 2002, 34(4):34-351.
- [33] 王颖, 张雨山, 黄西平. 重稀碱金属铯分离提取技术的研究进展[J]. 化学工业与工程, 2010, 27(5):457-464.
- [34] 张惠源, 王榕树, 林灿生. 新型环境材料提铯离子筛的铯离子交换性能初探[J]. 环境科学学报, 2001, 21(4):496-500.
- [35] 臧春梅, 储昭升, 孙兆祥. 水合二氧化钛磷酸铝铵微球复合无机离子交换剂的结构与性能[J]. 北京师范大学学报(自然科学版), 2000, 36(1):89-94.
- [36] 孙兆祥, 申成新. 磷酸盐-AMP 新型无机复合交换剂的制备和性能研究[J]. 北京师范大学学报(自然科学版), 1984, 20(3):69-73.
- [37] 孙兆祥, 徐冬余. 焦磷酸钛-磷酸铝铵新型复合无机离子交换剂的研究[J]. 北京师范大学学报(自然科学版), 1991, 27(3):339-343.
- [38] 邓启民, 李茂良, 程作用. 磷酸铝-磷酸铝铵复合离子交换剂提取铯[J]. 核动力工程, 2006, 27(1):94-96.
- [39] JAIN A K, AGARWAL S, SINGH R P. Sorption behaviour of rubidium, thallium and silver on chromium ferricyanide gel binary separations of Rb^+ and Ti^+ [J]. *J Radioanal Chem*, 1980, 60(1):111-119.
- [40] JAIN A K, AGARWAL S, SINGH R P. Selective cation-exchange separation of cesium (I) on chromium ferricyanide gel [J]. *Anal Chem*, 1980, 52(1):364-369.
- [41] JAIN A K, SINGH R P, BALA C. Ion-exchange behaviour of copper ferricyanide, application of ionexchange column to the separation of Cs [J]. *J Radioanal Chem*, 1982, 75(1):85-95.
- [42] JAIN A K, SINGH R P, BALA C. On the sorption behaviour of some cations on cobalt hexacyanoferrate (III) exchange [J]. *Bull Chem Soc Jpn*, 1983(56):1269-1270.
- [43] 锁箭, 陈颖奇, 李茹华, 等. 卤水中铷的富集提取: 中国, CN93104780[P]. 1994-11-2.
- [44] ALFIERI C, DRADI E, POCHINI A, et al. Synthesis, and X-ray crystal and molecular structure of a novel macro-bicyclic ligand: Crowned p-t-butyl-calix[4]arene [J]. *J Chem Soc - Chem Com*, 1983(19):1075-1077.
- [45] 杜瑛, 陈兴明, 陈文浚, 等. 二烷基二苯并-21-冠-7 萃取铯的研究[J]. 武汉理工大学学报, 2004, 26(7):52-54.
- [46] 高建勋, 朱晓文, 王建晨, 等. 杯芳冠醚对铯离子的配位用及其在处理含铯废水中的应用[J]. 有机化学, 2002, 22(2):115-122.
- [47] 朱晓文, 高建勋, 王建晨, 等. 从高放废液中萃取铯的杯冠化合物的研究进展. 原子能科学技术, 2002, 36(3):238-245.
- [48] 汪明礼. t-BAMBP 萃取制备高纯氯化铯的研究[J]. 化学试剂, 1987, 9(6):365-368.
- [49] 陈正炎, 陈富珍. t-BAMBP 萃取铷、铯的相关因素研究[J]. 稀有金属, 1995, 19(4):245-247.
- [50] 陈正炎. 萃取剂浓度和稀释剂对萃取铷、铯的影响[J]. 稀有金属, 1992(6):405-410.
- [51] 陈正炎, 胡莉茵, 程步陞. t-BAMBP 萃取分离铷、铯[J]. 稀有金属, 1992(5):331-337.
- [52] 杨玲, 王林生, 赖华生, 等. 不同稀释剂中 t-BAMBP 萃取铷、铯的研究[J]. 稀有金属, 2011, 35(4):627-632.
- [53] 卢智, 安莲英, 宋晋. t-BAMBP 萃取法分离提取高钾卤水中铷[J]. 广东微量元素科学, 2010, 17(1):52-56.
- [54] 杨仁武, 肖根正, 黎云龙, 等. 叔 BAMBP 萃取分离铷、铯新工艺[J]. 江西冶金, 1986, 6(2):14-16.
- [55] 胡莉茵, 陈正炎, 程步升. 叔-BAMBP 萃取分离铷、铯工艺研究[J]. 稀有金属, 1988, (03):38-451.
- [56] 胡满成, 翟全国, 高世扬. $\text{Cs}_2\text{SO}_4 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ 三元体系 30℃ 和 50℃ 的平衡溶解度研究[J]. 无机化学学报, 2002, 18(7):701-704.
- [57] 岳涛, 高世扬, 夏树屏. $\text{Rb}_2\text{CO}_3 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ 三元体系 20℃ 相平衡的研究[J]. 盐湖研究, 2000, 8(2):6-10.
- [58] 岳涛, 高世扬, 夏树屏. $\text{Rb}_2\text{CO}_3 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ 三元体系 40℃ 的溶解度及其应用[J]. 化学研究与应用, 2001, 13(2):170-173.
- [59] 孟梅, 胡满成, 金莲花, 等. $\text{CsCl} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ 三元体系 20℃ 和 60℃ 平衡溶解度的研究[J]. 稀有金属, 2002, 26(2):183-185.
- [60] 翟全国, 胡满成, 刘志宏. 硫酸铯/乙醇双水相体系的相平衡[J]. 物理化学学报, 2003, 19(11):1089-1092.
- [61] 翟全国, 胡满成, 张晓蕾. 三元体系 $\text{PEG4000} - \text{Cs}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 在 25, 35 和 45℃ 时的相平衡研究[J]. 稀有金属, 2004, 28(2):313-317.
- [62] 张晓蕾, 胡满成, 翟全国. 硫酸铯/聚乙二醇(PEG)双水相体系在 298.15K 时的相平衡研究[J]. 化学研究与应用, 2004, 160:507-509.
- [63] Gomis V, Ruiz F, Asensi J C, et al. Liquid-liquid-solid equilibria for ternary systems water-lithium chloride-1-propanol or 2-propanol at 25℃ [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 1996, 119:191-195.
- [64] 王惠, 冉新权, 陈佩珩. $\text{KBr} - \text{RE}(\text{La}, \text{Sm})\text{Br}_3 - 13\% \text{HBr} - \text{H}_2\text{O}$ 四元体系 25℃ 时的相平衡研究[J]. 高等化学学报, 1997, 02:190-192.
- [65] 王美霞, 胡满成, 李淑妮. 多温下 $\text{KCl} + \text{CsCl} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} / \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ 四元体系的相平衡研究[J]. 四川理工学院学报(自然科学版), 2010, 23(4):447-448.