

叔胺 N_{235} 萃取盐酸时酸度对产生第三相的影响

谢琦莹 陈 景* 杨项军

(云南大学化学科学与工程学院, 昆明 650091)

摘要: 本文研究了三烷基胺 N_{235} - $C_{12}H_{26}$ -HCl 萃取体系, 在无改性剂 TBP(磷酸三丁酯)和含 20% TBP 两种情况下, 初始 HCl 浓度对 HCl 萃取率、第三相体积和第三相电导率的影响。发现无 TBP 时, 萃取入有机相的 HCl 按两阶段形式进入第三相。在 $n_{HCl(o)}/n_{N_{235}(o)} \leq 1$ 时, 形成的第三相萃合物为 $R_3N \cdot (H_2O)_m \cdot HCl (m < 3)$ 。在 $n_{HCl(o)}/n_{N_{235}(o)} > 1$ 时, 萃合物组成接近 $R_3N \cdot (H_2O)_m \cdot 2HCl$ 。第三相的体积及电导率变化均在 $n_{HCl(o)}/n_{N_{235}(o)} = 1$ 附近出现拐点。有机相含 20% TBP 后, 在 $c_{HCl(i)} \leq 4.0 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 范围不出现第三相, $c_{HCl(i)} \geq 5.0 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 则再次出现第三相, 此第三相的组成推测为 $R_3N \cdot (H_2O)_m \cdot HCl$ 及 $TBP \cdot (H_2O)_m \cdot HCl$ 两种离子溶液的混合物。

关键词: 溶剂萃取; 叔胺(N_{235}); 盐酸; 第三相

中图分类号: O611.662

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)06-0897-05

Effect of HCl Concentration on Formation of Third-phase in N_{235} - $C_{12}H_{26}$ -HCl Solvent Extraction System

XIE Qi-Ying CHEN Jing* YANG Xiang-Jun

(School of Chemical Science and Technology, Yunnan University, Kunming 650091)

Abstract: The formation of the third-phase in N_{235} - $C_{12}H_{26}$ -HCl extraction system was investigated. The influence of the initial HCl concentrations on HCl percentage extractions, and on the variations of the third phase volumes and its conductivities were discussed by comparing systems with or without the addition of tri-*n*-butyl phosphate (TBP) as modifier. It is demonstrated that, without the addition of TBP, the HCl molecules extracted into the organic phase enter the third phase according to two different stages: (1) when $n_{HCl(o)}/n_{N_{235}(o)} \leq 1$, the chemical composition of the third phase is $R_3N \cdot (H_2O)_m \cdot HCl (m < 3)$; whereas (2) when $n_{HCl(o)}/n_{N_{235}(o)} > 1$, the third phase is $R_3N \cdot (H_2O)_m \cdot 2HCl$. The variations of the phase volumes and those of the conductivities of the third phases appear an inflexion around $n_{HCl(o)}/n_{N_{235}(o)}$ of 1:1. With the addition of 20% TBP into the organic phase, the third-phase disappears when $c_{HCl(i)} \leq 4.0 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, while appearing again when $c_{HCl(i)} \geq 5.0 \text{ mol} \cdot L^{-1}$. It is assumed that the third phases in systems is a mixture of two ionic liquids $R_3N \cdot (H_2O)_m \cdot HCl$ and $TBP \cdot (H_2O)_m \cdot HCl$.

Key words: solvent extraction; tertiary amine (N_{235}); hydrochloric acid; third-phase

早期的研究认为,“胺类萃取剂萃取无机酸时,在有机相中由于发生聚合作用的复杂性,因而给了解胺类萃取体系中的平衡带来了困难”^[1]。文献^[2]指出这种聚合作用主要受稀释剂性质的影响,认为聚合过程是从单体 $R_3NH^+X^-$ 到二聚体 $(R_3NH^+X^-)_2$,再到多聚体 $(R_3NH^+X^-)_n$ 。高宏成等^[3]则认为,“影响因素很

多,有许多现象尚未得到满意的解释”,他们的观点是在有机相中形成了反胶束或微乳液。

在前文^[4]中,我们报道了通过测定有机相电导率及第三相体积的变化,研究叔胺 N_{235} 萃取 HCl 体系中第三相的形成及改性剂消除第三相的作用机理。在固定 HCl 起始浓度为 $1.005 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 及正十二

收稿日期:2008-01-02。收修改稿日期:2008-02-28。

国家自然科学基金(No.50374060,50764008)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: chjing@ynu.edu.cn

第一作者:谢琦莹,女,30岁,助教;研究方向:铂族金属分离分析。

烷作稀释剂的条件下,考察了有机相中 N_{235} 浓度及改性剂磷酸三丁酯(TBP)浓度变化时出现的反应现象及萃取结果。提出了第三相的产生是含有微量水的萃合物 $R_3NH^+ \cdot Cl^-$ 不溶解于脂肪烷烃的观点,以及 TBP 消除第三相的作用机理是 TBP 能够将萃合物拆分为可溶于惰性稀释剂的大阳离子 $R_3NH^+ \cdot O=P(OC_4H_9)_3$ 及 Cl^- 的观点。

本文继续报道水相盐酸初始浓度在 $0.1 \sim 0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 以及 $1.0 \sim 6.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内变化时的萃取结果,进一步了解第三相产生和消除的原因,对我们在前文中提出的观点进行检验。

1 实验部分

1.1 试剂与设备

主要试剂:三烷基叔胺 (N_{235}), 烷基均为直链 C_nH_{2n+1} ($n=8, 10$), 工业级, 平均分子量 387, 密度 $0.8153 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (25°C), 上海有机化学研究所生产。磷酸三丁酯(TBP), 分析纯, 分子量 266.32, 密度 $0.974 \sim 0.98 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 天津试剂一厂生产。正十二烷($C_{12}H_{26}$), 工业级。盐酸, 分析纯, 使用时的稀盐酸浓度用 NaOH 标准溶液标定。

主要设备:电导率仪(DDS-307), 上海雷磁厂生产; Thermo Nicolet AVATAR FTIR 360 FTIR 仪; 台式 800 型离心机。

1.2 实验及分析方法

萃取有机相由 N_{235} 、TBP 及 $C_{12}H_{26}$ 按体积比混

合组成,文中所用的有机相组分浓度均为体积分数 φ 。除另有说明外每次实验的有机相体积均为 20 mL。水相为 HCl 水溶液 20 mL, 准确浓度用 NaOH 标准溶液标定。室温下,水相和有机相在玻璃分液漏斗中手摇混合振荡 10 min, 静置分相直至界面清晰。出现乳化或三相时,将分液漏斗放在 25°C 的恒温箱中放置 24 h。若两相仍存在乳化,则将其转移到离心管中,进行 1000 或 $2000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心分离,直到两相均透明清亮。萃残液用 NaOH 标准溶液滴定 HCl 浓度,用差减法计算出有机相中的 HCl 浓度及萃取率。清亮的有机相和第三相用电导仪测定电导率。有机相上层及第三相体积的测量系将分液漏斗中清亮的三相全部转入刻度滴定管中,读出两层有机相的体积数值。

在本文中,待萃液盐酸浓度用 $c_{\text{HCl}(\text{init})}$ 表示,萃残液盐酸浓度用 $c_{\text{HCl}(\text{w})}$ 表示,有机相中盐酸浓度用 $c_{\text{HCl}(\text{o})}$ 表示。有机相中 N_{235} 及改性剂的体积分数用 $\varphi_{(\text{o})}$ 表示,摩尔浓度用 $c_{(\text{o})}$ 表示,物质的量用 $n_{(\text{o})}$ 表示。 $n_{\text{HCl}(\text{o})}$ 与 $n_{N_{235}(\text{o})}$ 的比值用 Z 表示,有机相的电导率用 $\kappa_{(\text{o})}$ 表示,第三相的体积用 $V_{(3)}$ 表示。

2 结果与讨论

2.1 盐酸浓度在 $0.1 \sim 0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 及 $1.0 \sim 6.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的萃取结果

2.1.1 有机相中无改性剂的萃取结果

2 段盐酸浓度的 12 个实验结果一并列入表 1 中。

表 1 $20\% N_{235}\text{-}C_{12}H_{26}$ 萃取 $0.1 \sim 6.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 的结果
Table 1 Result of $0.1 \sim 6.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl extraction by $20\% N_{235}\text{-}C_{12}H_{26}$ *

No.	$c_{\text{HCl}(\text{init})}$	$c_{\text{HCl}(\text{w})} / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$c_{\text{HCl}(\text{o})}$	$n_{\text{HCl}(\text{o})} / \text{mmol}$	Extraction percentage $E / \%$	$V_{(3)} / \text{mL}$	$\kappa_{(\text{o})} / (\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$		Z $n_{\text{HCl}(\text{o})} / n_{N_{235}(\text{o})}$
							Upper phase	Third phase	
1	0.101	0.015	0.086	1.72	85.15	1.6	0.00	—**	0.20
2	0.202	0.015	0.187	3.74	92.57	3.2	0.00	49.5	0.44
3	0.303	0.015	0.288	5.76	95.05	4.2	0.00	52.3	0.69
4	0.411	0.030	0.381	7.62	92.70	5.2	0.00	51.1	0.91
5	0.500	0.091	0.409	8.18	81.80	5.8	0.00	51.8	0.97
6	0.601	0.167	0.434	8.68	72.21	6.0	0.00	51.5	1.03
7	1.003	0.547	0.456	9.10	45.46	6.2	0.00	38.3	1.08
8	2.068	1.581	0.487	9.70	23.55	6.2	0.00	34.6	1.15
9	3.010	2.508	0.502	10.0	16.68	6.0	0.00	32.2	1.19
10	3.983	3.436	0.547	10.9	13.73	6.0	0.00	31.4	1.30
11	5.078	4.394	0.684	13.7	13.47	5.8	0.00	30.5	1.63
12	6.051	5.245	0.806	16.1	13.32	5.6	0.00	28.9	1.92

* Volume of N_{235} in organic phase is 4 mL, $n=8.4 \text{ mmol}$, $c=0.42 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, ** Volume of this third phase is too small to be measured.

从表1数据看出,当萃取有机相中无改性剂时,12份实验全部出现第三相。由于有机相上层中不可能含HCl,因此被萃取的HCl将全部富集在第三相中。各种数据的关系如下:

2.1.1.1 起始盐酸浓度对萃取率的影响

从图1看出,对HCl浓度开始增加的3个点,其萃取率是逐渐增高的。这是因为进入有机相的HCl物质的量是1.72~5.76 mmol,而有机相中存在的 N_{235} 物质的量为8.4 mmol,生成萃合物 $R_3NH^+ \cdot (H_2O)_m \cdot Cl^-$ 后,还余有游离的 N_{235} ,因此萃取反应遵循(1)式而右移,萃取平衡常数 K_{ex} 随 c_{H^+} 和 c_{Cl^-} 的增高而增高。



$$K_{ex} = \frac{c_{R_3N \cdot HCl(o)}}{c_{R_3N(o)} \cdot c_{H^+} \cdot c_{Cl_{(o)}^-}} \quad (2)$$

至No.4时,游离的 $c_{R_3N_{(o)}}$ 已很低,绝大部分的 R_3N 已形成萃合物,萃取反应已不再遵循(1)式。

此外,也可从 E 的计算式进行分析:

$$E = \frac{c_{HCl(o)}}{c_{HCl(w)} + c_{HCl(o)}} \times 100\% \quad (3)$$

从(3)式看出,萃取率的大小主要受萃残水相的 $c_{HCl(w)}$ 值控制。对No.1~No.3, $c_{HCl(w)}$ 均为 $0.015 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,因此 E 随 $c_{HCl(o)}$ 的增加而增高。从No.4~No.12, $c_{HCl(w)}$ 大幅度持续增高,因而萃取率持续下降至表1中的13.32%。

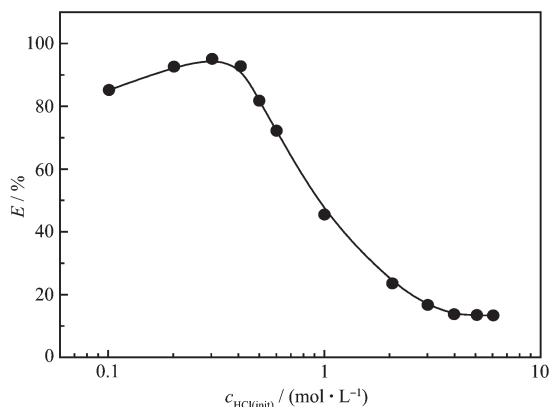


图1 起始盐酸浓度对萃取率的影响

Fig.1 Influence of initial HCl concentration on extraction percentage

2.1.1.2 起始盐酸浓度对萃入有机相中HCl物质的量的影响

从图2看出随起始盐酸浓度的增高,进入第三相中的 $n_{HCl(o)}$ 也随之不断增高,但增高的走势呈两段弧线形,两段的拐点在No.6 $c_{HCl(init)} = 0.601 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

处,此处的 Z 值为1.03,即相应于第三相中HCl与 R_3N 的物质比为1:1。因此我们可以推断萃取过程中有两段机理,第一阶段萃入的HCl均形成按 $R_3NH^+ \cdot (H_2O)_m \cdot Cl^-$ 萃合物组成的第三相,第二阶段萃合物转化为 $R_3NH^+ \cdot (H_2O)_m \cdot Cl^- \cdot (HCl)_x$,其中 x 从0→1变动。到No.12的 Z 值为1.92时,萃合物的组成已接近为 $R_3N \cdot (H_2O)_m \cdot (HCl)_2$ 。

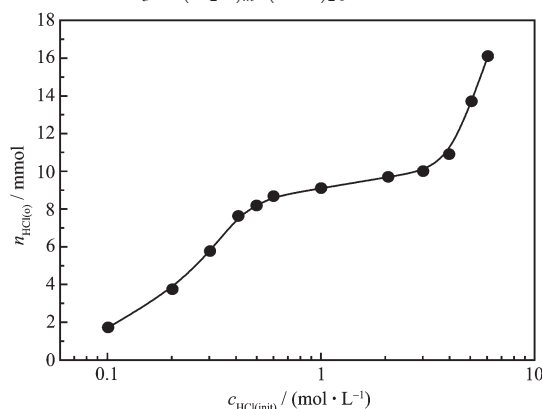


图2 起始盐酸浓度对 $n_{HCl(o)}$ 的影响

Fig.2 Influence of initial HCl concentration on $n_{HCl(o)}$

傅洵等^[5,6]在研究三正辛胺(TOA)与正庚烷($n\text{-C}_7\text{H}_{16}$)萃取HCl时,发现 $c_{HCl(init)}$ 在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 至 $10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内均出现第三相。但他们所用的有机相为 $0.98 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ TOA-正庚烷,未出现 $Z>1$ 的结果。因此,他们认为第三相由TOA, TOA·HCl, H_2O , $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ 4种组分形成,并且绘制了TOA·HCl, $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ 与 H_2O 的298 K三元相图。本文使用的有机相为 $0.42 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $N_{235}\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$,HCl相对过多。因此,在 $c_{HCl(init)} = 6.051 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,形成了 $R_3N \cdot (H_2O)_m \cdot (HCl)_2$ 物种。类似的情况在文献中只报道过硝酸体系中可形成 $R_3N \cdot (\text{HNO}_3)_2$ ^[7]。

2.1.1.3 $n_{HCl(o)}$ 变化对第三相电导率的影响

从图3看出,相应于表1中No.2~No.6的电导率因第三相组成均为 $R_3NH^+ \cdot (H_2O)_m \cdot Cl^-$ 而基本上稳定不变,而No.6之后则因为后续增加的HCl分子改变了第三相的结构组成,电导率明显地降低。

2.1.1.4 $n_{HCl(o)}$ 变化对第三相体积 $V_{(3)}$ 的影响

从图4看出:(a)在No.6前,第三相的体积 $V_{(3)}$ 随 $n_{HCl(o)}$ 增加而同步增加,并且与相应的计算的纯 N_{235} 体积保持近似的 ΔV 值,可归因为 $R_3NH^+ \cdot (H_2O)_m \cdot Cl^-$ 结构的体积大于纯 N_{235} 的体积。(b)在No.7后,第三相的体积随 $n_{HCl(o)}$ 增加而逐渐减小,但都大于纯 N_{235} 的体积。此阶段的体积变化是由于组成结构转化为 $R_3NH^+ \cdot (H_2O)_m \cdot Cl^- \cdot \text{HCl}$ 。(c) No.6的 Z 值为1.03,

表明组分中的 $n_{\text{HCl}(\text{o})}$ 等于 $n_{\text{N}_{235}(\text{o})}$ 。此时按 $n_{\text{HCl}(\text{o})}$ 计算的 N_{235} 体积为 4.1 mL, 与实际加入的 N_{235} 为 4 mL 极其接近。实测的 $V_{(3)}$ 为 6.0 mL, 比纯 N_{235} 体积大 2 mL。这些结果均符合本文前述的机理推断。

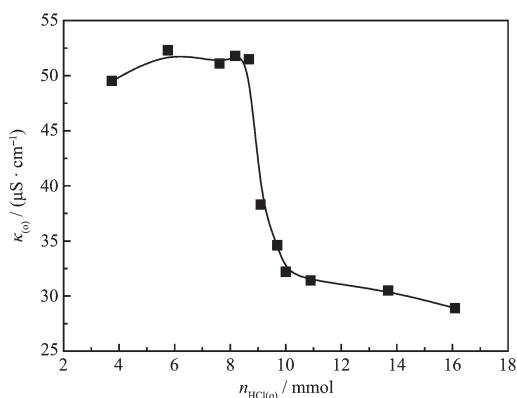
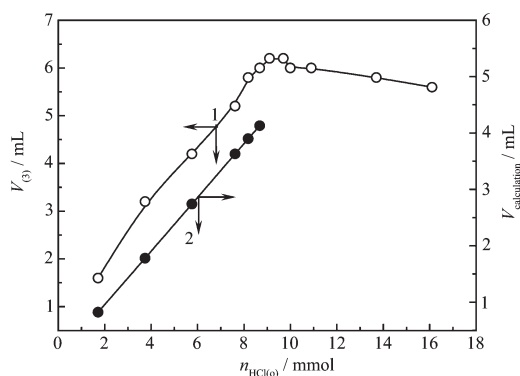


图 3 $n_{\text{HCl}(\text{o})}$ 对第三相电导率的影响

Fig.3 Influence of $n_{\text{HCl}(\text{o})}$ on conductivity of the third phase



1: Volume of the third phase;

2: N_{235} volume calculated according to $n_{\text{HCl}(\text{o})}$

图 4 $n_{\text{HCl}(\text{o})}$ 与第三相体积及计算的 N_{235} 体积的关系

Fig.4 Relationship of $n_{\text{HCl}(\text{o})}$ on volume of the third phase and N_{235} volume calculated

2.1.2 有机相中加改性剂 TBP 后的萃取结果

2.1.2.1 盐酸浓度在 $0.1\sim 0.6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围的萃取结果

当有机相使用 20% N_{235} -20% TBP- $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ 进行萃取时, 在此酸度范围的 6 份实验均无第三相出现, 分相速度较快, 所得的 $c_{\text{HCl}(\text{w})}$ 、 $n_{\text{HCl}(\text{o})}$ 及 E 等数值与表 1 中 No.1~No.6 的数值完全一致, 表明改性剂 TBP 存在与否均不影响萃取 HCl 的分配及萃取率。有机相的电导率则随 $n_{\text{HCl}(\text{o})}$ 的增加而逐渐升高(已绘

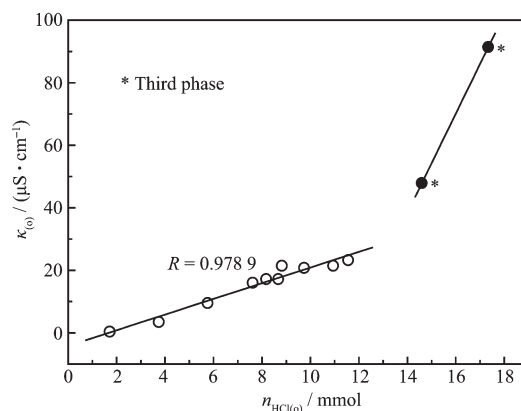


图 5 $n_{\text{HCl}(\text{o})}$ 对有机相电导率的影响

Fig.5 Effect of $n_{\text{HCl}(\text{o})}$ on conductivity of the organic phase

入图 5)。

2.1.2.2 盐酸浓度在 $1.0\sim 6.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围的萃取结果

对应于表 1 中 No.7~No.12 的萃取结果列入表 2。

表 2 与表 1 相比, 除 No.7~No.10 不出现第三相, 以及 Z 值不断增大至 2.06 外, 其余数据基本接近。从 No.9~No.12 的萃取率比 No.9~No.12 增高约 1%, 说明 20% TBP 在本体系中对盐酸的萃取率很低。

表 2 最重要的现象是当 $Z=1.74$ 时, 出现了 5.6 mL 的第三相, 此时, 上层有机相的电导率明显。当 $Z=2.06$, 即 $n_{\text{HCl}(\text{o})}/n_{\text{N}_{235}(\text{o})}$ 达到 2:1 时, 出现了 8.4 mL 的第三相, 其体积非常接近 N_{235} 体积加 TBP 的体积

表 2 20% N_{235} -20% TBP- $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ 萃取 $1.0\sim 6.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 的结果

Table 2 Result of $1.0\sim 6.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl extraction by 20% N_{235} -20% TBP- $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ *

No.	$c_{\text{HCl}(\text{init})}$	$c_{\text{HCl}(\text{w})} / (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$c_{\text{HCl}(\text{o})}$	$n_{\text{HCl}(\text{o})} / \text{mmol}$	Extraction percent $E / \%$	Volume of the third phase / mL	$\kappa_{\text{o}} / (\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$	Z
7	1.003	0.562	0.441	8.82	43.97	0	21.5	1.05
8	2.068	1.581	0.487	9.74	23.55	0	20.8	1.16
9	3.010	2.463	0.547	10.94	18.17	0	21.5	1.30
10	3.983	3.405	0.578	11.56	14.51	0	23.3	1.38
11	5.078	4.348	0.730	14.60	14.38	5.6	0.35*	1.74
12	6.051	5.184	0.867	17.34	14.33	8.4	0.01*	2.06

* Upper phase; ** Third phase.

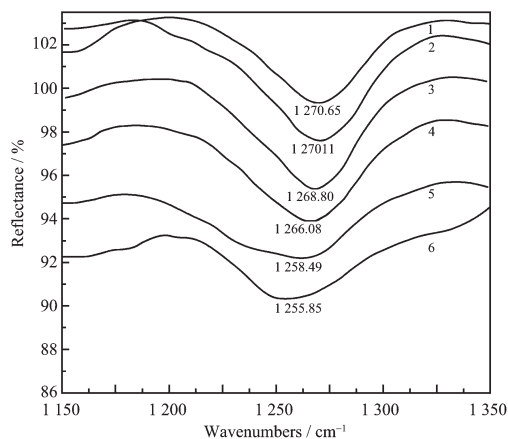
(共 8 mL), 上层有机相的电导率很低。因此我们可以推断 No.12 的萃合物组成为 $R_3NH^+ \cdot (H_2O)_m Cl^-$ 和 $(C_4H_9O)_3P=OH^+ \cdot (H_2O)_m \cdot Cl^-$ 。

2.1.2.3 存在改性剂 TBP 时有机相电导率的变化

从图 5 看出, 加入 TBP 改性剂后, 有机相电导率的变化与图 3 不相同, 当出现第三相时, 第三相的电导率陡然骤增。曲线形状说明, 当萃合物以 $R_3NH^+(H_2O)_m \cdot O=P(OC_4H_9)_3$ 和 Cl^- 溶解于 $C_{12}H_{26}$ 中时, 电导率随 HCl 浓度缓慢升高, 而第三相的电导率则是一种 $R_3NH^+ \cdot (H_2O)_m Cl^-$ 和 $(C_4H_9O)_3P=OH^+ \cdot (H_2O)_m \cdot Cl^-$ 混合离子液体的电导率。

2.1.2.4 盐酸浓度对有机相红外光谱的影响

为消除 $c_{HCl(ini)} > 5.0 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 后出现的第三相, 实验将有机相中 N_{235} 及 TBP 的浓度提高到 25%, 获得的红外谱图绘于图 6。图 6 给出了 TBP 的磷氧键伸缩振动频率。对于无水 TBP, $P=O$ 键频率为 1282 cm^{-1} , 含水为 1272 cm^{-1} , 含 HCl 时 $P=O$ 键被质子化, 频率继续红移^[8]。图 6 中可观察到随 HCl 浓度增高 $P=O$ 键频率不断缓慢红移的现象。



Initial HCl concentration / $\text{mol} \cdot L^{-1}$: 1: 1.0, 2: 2.0, 3: 3.0, 4: 4.0, 5: 5.0, 6: 6.0

图 6 25% N_{235} -25% TBP- $C_{12}H_{26}$ 体系萃取 1~6 $\text{mol} \cdot L^{-1}$ 盐酸有机相 $P=O$ 部分红外谱图

Fig.6 FTIR spectra of organic phase of 1~6 $\text{mol} \cdot L^{-1}$ HCl extraction by 25% N_{235} -25%TBP- $C_{12}H_{26}$ system on the IR bands of $P=O$ stretching vibration

3 结 论

(1) 叔胺 N_{235} - $C_{12}H_{26}$ 萃取盐酸浓度为 0.1~6.0 $\text{mol} \cdot L^{-1}$ 时, 在无改性剂存在的情况下, 萃取体系全都出现第三相。本文考察了进入有机相中 HCl 的质量 $n_{HCl(o)}$ 的变化, 第三相的电导率变化以及第三相的体积变化, 发现萃取反应分为两个阶段: 第一阶段是有机相中的 N_{235} 最终全部形成第三相离子溶液, 其组成为 $R_3NH^+ \cdot (H_2O)_m \cdot Cl^-$ 。第二阶段是 HCl 分子继续萃入第三相, 最终形成 HCl/ R_3N 等于 2:1 的萃合物。对于第二阶段, 第三相体积随 HCl 的增加缓慢降低, 电导率也明显降低。

(2) 加入改性剂 TBP 后, 盐酸浓度在 0.1~4.0 $\text{mol} \cdot L^{-1}$ 的萃取体系均不出现第三相, 有机相的电导率随 HCl 浓度增加而缓慢增高。但在 $c_{HCl(ini)} \geq 5.0 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 时, 仍然出现第三相, 其电导率陡然猛增。本文推测第三相的组成可能是 $R_3NH^+ \cdot (H_2O)_m Cl^-$ 及 $(C_4H_9O)_3P=OH^+ \cdot (H_2O)_m \cdot Cl^-$ 两种离子溶液的混合物。

参考文献:

- [1] Sekine Tatsuno(関根達也), Hasegawa Yuko(長谷川佑子). Translated by Teng Teng (滕 藤). *Solvent Extraction Chemistry*(溶剂萃取化学). Beijing: Atomic Energy Press, **1981**. 125~129
- [2] WANG Jia-Ding(汪家鼎), CHEN Jia-Yong(陈家镛), et al. *Solvent Extraction Manual*(溶剂萃取手册). Beijing: Chemical Industry Press, **2001**. 27
- [3] GAO Hong-Cheng(高宏成), SHEN Xing-Hai(沈兴海). et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*(in Chinese), **1994**, **15**(10): 1425~1428
- [4] XIE Qi-Ying(谢琦莹), CHEN Jing(陈 景), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(Wuji Huaxue Xuebao), **2007**, **23**(1):57~62
- [5] Fu X, Liu H, Chen H, et al. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **1999**, **17**(5):1281~1293
- [6] FU Xun(傅 洵), HU Zheng-Shui(胡正水), et al. *Chemistry* (in Chinese), **2000**, **(4)**:13~17
- [7] LIU Hui-Zhou(刘会洲), et al. *Technique and Application of Emulsion Phase Extraction* (微乳相萃取技术及应用). Beijing: Science Press, **2005**. 184~218
- [8] Jing J Z, Li W H, et al. *J. Colloid and Interface Science*, **2003**, **(268)**:208~214