

反相胶束与微乳液萃取分离金属离子研究进展

罗越, 冯汕城, 沈兴海*

北京分子科学国家研究中心, 放射化学与辐射化学重点学科实验室,
应用物理与技术研究中心, 北京大学 化学与分子工程学院, 北京 100871

摘要:微乳液(microemulsion)体系由于具有比表面积大、易于分离和增溶能力良好的优点,在萃取分离领域有着广泛的应用。萃取过程中,一些萃取剂与金属离子结合生成配合物,进而聚集形成反相胶束(reversed micelle)。随着金属离子浓度的提高,反相胶束的结构可能改变甚至发生二次组装。萃取过程也可基于经设计的油包水(W/O)微乳液进行。本文将微乳液萃取机理分为两种:(1)典型萃取剂经皂化、质子化等处理后作为表面活性剂,或直接以常规表面活性剂在萃取有机相构筑W/O微乳液而进行萃取;(2)典型萃取剂作为助表面活性剂,增溶在常规表面活性剂构筑的微乳液体系中实现对水相金属离子的萃取,其中典型萃取剂为功能组分,而常规表面活性剂为结构组分。协同萃取和萃取第三相形成机理,是萃取化学研究领域备受关注的重要科学问题。本文试图从反相胶束和微乳液的角度总结、分析协同萃取和萃取第三相形成的机理。另外,还介绍了离子液体在微乳液萃取体系中的应用,以及几项微乳新技术。最后,对反相胶束和微乳液萃取研究进行了总结与展望。

关键词:反相胶束;微乳液;萃取分离;聚集体;第三相

中图分类号:O615 **文献标志码:**A

doi:10.7538/hhx.2020.YX.2019035

Research Progress on Extraction of Metal Ions by Reversed Micelles and Microemulsions

LUO Yue, FENG Shan-cheng, SHEN Xing-hai*

Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Fundamental Science on Radiochemistry and
Radiation Chemistry Laboratory, Center for Applied Physics and Technology,
College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

Abstract: Microemulsion systems have been widely studied in the field of extraction and separation due to their advantages of large specific surface area, convenient separation and good solubilization. In the extraction process, the extractants combine with metal ions to form complexes, which further aggregate to form reversed micelles. With an increase in the concentration of metal ion, the reversed micelles might undergo a structural change or even secondary assembly. Considering that the extraction process can be also based on the

收稿日期:2019-03-25; **修订日期:**2020-03-02

基金项目:科学挑战计划项目(TZ2016004);国家自然科学基金资助项目(U1830202)

作者简介:罗越(1992—),女,四川自贡人,博士研究生,应用化学专业,E-mail: 1801110420@pku.edu.cn

* **通信联系人:**沈兴海(1965—),男,江苏苏州人,教授,博士生导师,从事超分子化学与核燃料化学研究,E-mail: xshen@pku.edu.cn

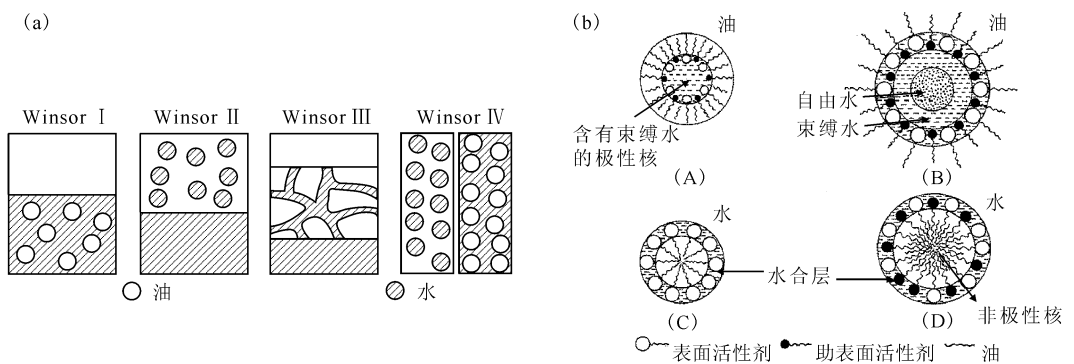
designed water-in-oil (W/O) microemulsion, the extraction mechanism is divided into two types: (1) A typical extractant, which is saponified or protonated, or a conventional surfactant act as the main component constructing the W/O microemulsion to extract metal ions; (2) Together with a conventional surfactant, a typical extractant serves as the cosurfactant constructing the W/O microemulsion to extract metal ions, in which the former is the structural component and the latter the functional component. The mechanisms of the synergism and the formation of third phase in extraction have always been important scientific issues in the field of extraction chemistry. In this review, the mechanism of synergistic extraction and the formation of third phase in terms of reversed micelles and W/O microemulsions is clarified. In addition, the application of ionic liquid based microemulsions on extraction as well as several new separation techniques with microemulsions are introduced. In the end, the perspective of extraction concerning reversed micelles and W/O microemulsions is presented.

Key words: reversed micelles; microemulsions; extraction and separation; aggregates; the third phase

微乳液 (microemulsion) 是由油、水、表面活性剂和助表面活性剂在一定条件下自发形成的各向同性、外观透明或半透明的热力学稳定体系^[1-5]。Winsor^[6]根据微乳液相行为将其分为四种类型,即 Winsor I、II、III、IV (图 1(a)),并提出了胶束和微乳液结构模型 (图 1(b))。Jain 等^[7]和李泉等^[8]通过对红外谱图的分析认为,微乳液中的水存在三种不同的状态,即:结合水 (bound water)、本体水 (bulk water) 和捕获水 (trapped water)。

传统的液液萃取存在易乳化、成本高等缺点,因此需要寻找更好的萃取体系。20 世纪 80 年代初,吴瑾光等^[9-10]首次发现萃取过程中存在的微乳液现象。他们利用皂化后的环烷酸、酸性磷酸酯类萃取剂萃取稀土离子,发现萃取效率与使用

未皂化的萃取剂时相比有很大提高。这是由于皂化后体系中形成反相微乳液,被萃金属离子易以配合物形式进入有机相,而萃取过程伴随微乳液破乳。此后,Neuman^[11]和 Osseosare^[12]等从聚集体角度对萃取过程中的现象进行解释。Neuman 等^[11]提出“普适模型”,认为随着金属-萃取剂配合物浓度的增加,最初形成的金属离子-萃取剂配合物 (核心) 线性生长,聚集形成反相胶束。Osseosare^[12]认为在三丁基磷酸酯 (TBP) 萃取体系中, TBP 分子会发生质子化,通过与水之间的氢键结合形成聚集体。在萃取金属离子之后, TBP、NO₃⁻、水三者与金属离子形成配合物,进而形成反相胶束^[12]。目前,反相胶束和微乳液体系已被广泛应用于蛋白质萃取、石油化工、纺织工业、材料合成、环境科学等众多领域^[13-14]。



(b): (A)——反相胶束, (B)——W/O 型微乳液, (C)——胶束, (D)——O/W 型微乳液

图 1 微乳液的相行为示意图(a)、反相胶束、W/O 型微乳液、胶束和 O/W 型微乳液结构模型(b)^[6]

Fig. 1 Schematic diagrams of microemulsion phase behavior(a), reversed micelle,

W/O microemulsion, micelle and O/W microemulsion(b)^[6]

国内外很多研究者从不同角度综述了萃取体系中反相胶束和微乳液的形成以及物化性质。以往的综述中主要总结了反相胶束形成过程中水含量、无机酸、阴阳离子种类、盐浓度等对聚集体结构、形态的影响^[12,15]。Zhou 等^[16]归纳了不同金属离子(碱金属、碱土金属、过渡金属)配合物的聚集行为,并重新评估了普适模型。Guilbaud 等^[17]详细总结了反相胶束形成的原因,发现水、无机盐极性内核的加入导致体系中临界胶束浓度(CMC)降低,使得萃取剂从散乱无章分布变为形成反相胶束。随着众多表征技术的发展^[18],对聚集体状态乃至第三相形成的研究也不断深入^[19]。但尚未有对镧系、锆系金属离子在微乳液中与萃取剂的配位行为和进一步聚集形成反相胶束机理的系统研究,以及对 W/O 型微乳液萃取机理进行系统评述的文章。本文拟总结近几年常见萃取剂-金属配合物,尤其是与镧系^[20-45]、锆系^[27,30,36-38,46-54]金属离子形成的配合物结构及其聚集行为的研究,对微乳液体系中的协同萃取过程以及第三相形成的微观机理进行详细的评述,最后还就离子液体

微乳液及几项微乳液新技术在分离领域的应用进行简要介绍。通过对微乳液萃取体系从微观机理到应用的系统评述,旨在引起相关领域尤其是放射化学领域的研究人员对微乳液萃取的关注。

1 萃取体系反相胶束的形成

在萃取过程中,萃取剂分子与金属离子结合形成配合物,进而发生聚集形成反相胶束。随着金属离子浓度的增大,反相胶束会发生进一步聚集形成棒状或椭球状胶束等。下面将从金属离子配合物及其在萃取有机相中的聚集体状态两个层面进行阐述。

1.1 金属-萃取剂配合物

金属-萃取剂配合物的形成是进一步聚集形成反相胶束的基础,金属离子的配位环境会影响聚集体的稳定性和尺寸。膦氧类和酰胺类萃取剂对镧系、锆系离子有较强的配位作用,所以常用于萃取此类金属离子。表 1 归纳了近十年中镧系、锆系金属离子配合物及其聚集行为的研究。从表 1 不难发现,研究主要针对于二(2-乙基己基)

表 1 不同萃取剂与镧系和锆系金属离子形成反相胶束

Table 1 Reversed micelles formed by different extractants with lanthanides and actinides

萃取剂	金属离子	溶剂	参考文献
Cyanex 301	Ln(Ⅲ)	甲苯	[20-22]
DEHiBA	U(VI)	正十二烷、正庚烷	[48]
D2EHAA 及其衍生物	Th(Ⅳ)、U(VI)	正十二烷	[54]
DMDOHEMA	Ln(Ⅲ)	正庚烷	[23-25,44]
DMDBTDMMA	Ce(Ⅲ)	正十二烷	[26]
DNPPA	Eu(Ⅲ)、U(VI)	正十二烷、正辛醇	[27]
HDEHP	Th(Ⅳ)	正庚烷	[52-53]
HDEHP	Lu(Ⅲ)	正十二烷	[28]
HDEHP	Nd(Ⅲ)	正十二烷	[29]
HDEHP-DMDOHEMA	Ce(Ⅲ)、Nd(Ⅲ)、Eu(Ⅲ)、Am(Ⅲ)	正十二烷	[30]
HDEHP-DMDOHEMA	Nd(Ⅲ)、Eu(Ⅲ)	氯化四丙烯	[31-32]
TBP	Ce(Ⅲ)	正十二烷	[33-34]
TEHDGA	Nd(Ⅲ)	正十二烷	[35]
TEHDGA	Eu(Ⅲ)	正十二烷	[36]
TODGA	Eu(Ⅲ)	正十二烷	[37-38]
TODGA	Nd(Ⅲ)	正十二烷、正辛醇	[39]
TODGA	Ln(Ⅲ)	正十二烷	[40-41]
TODGA	Ln(Ⅲ)	异构十二醇	[42]
TODGA 及其衍生物	Am(Ⅲ)	正十二烷	[37-38]
TODGA	Am(Ⅲ)	正辛烷	[51]
TBP	U(VI)	正庚烷	[50]
TBP-HDBP	Dy(Ⅲ)	正十二烷	[43,45]

注:二(2,4,4-三甲基戊基)二硫代膦酸(Cyanex 301),N,N-(2-乙基己基)异丁酰胺(DEHiBA),二(2-乙基己基)乙酰胺(D2EHAA),N,N'-二甲基-N,N'-二辛基己基羧乙基丙二酰胺(DMDOHEMA),N,N'-二甲基-N,N'-二丁基十四烷基丙二酰胺(DMDBTDMMA),二壬基苯基磷酸(DNPPA),四-(2-乙基己基)氧戊二酰胺(TEHDGA)

磷酸酯(HDEHP)、三正丁基磷酸酯(TBP)、*N,N,N',N'*-四辛基-3-氧戊二酰胺(TODGA)及其衍生物与镧系和锕系离子的配位结构和聚集行为。金属-萃取剂配合物聚集形成反相胶束,金属离子的配位环境会影响聚集体的稳定性和尺寸。萃取剂与镧系金属离子形成的配合物结构是反相胶束研究中的一个关键问题。孙涛祥等^[20-21]研究了镧系金属离子被二(2,4,4-三甲基戊基)二硫代膦酸(Cyanex 301)萃取后的配位环境,发现在较低皂化程度下($c(\text{NaOH})/c(\text{Cyanex 301}) \leq 10\%$)聚集体难以稳定存在。在皂化程度较低时,Nd(III)与Cyanex 301中的S发生配位。随着皂化程度的增大,Nd(III)配位环境发生改变,部分Nd(III)不再与S原子配位,转而与水分子中的O原子配位。他们认为轻镧系元素主要与萃取剂上S原子发生相互作用,而重镧系元素几乎只与其周围水分子中的O原子有配位作用,中镧系元素则介于两者之间。Marie等^[55]研究了在TALSPEAK流程中的镧系金属离子与萃取剂HDEHP和缓冲剂乳酸形成的配合物结构随着金属离子浓度的变化。随着金属离子负载的增加,配合物结构由 $\text{Ln}(\text{DEHP} \cdot \text{HDEHP})_3$ 变为 $\text{Ln}_2(\text{L})_2(\text{HDEHP})_4$ (L为乳酸根)。Ellis等^[44]系统地研究了在酸性和中性条件下DMDOHEMA与镧系金属离子形成的配合物以及反相胶束的结构。在酸性条件下,反相胶束极性内核尺寸较大, NO_3^- 与Ln(III)单齿配位;而在中性条件下,反相胶束极性内核尺寸较小, NO_3^- 与Ln(III)双齿配位。另外,Ellis课题组^[23,26,28,33-34,40-42,45]近年来也研究了多种萃取剂与镧系金属离子形成反相胶束时配合物结构与传质机理,为含镧系金属的反相胶束更深入的应用研究奠定了基础。

与镧系元素相比,近年来对锕系金属离子(如 Am^{3+} 、 Th^{4+} 、 UO_2^{2+})配合物及其形成的反相胶束方面也有不少研究^[27,30,36-38,46-54]。本课题组^[52]在研究HDEHP反相胶束体系萃取 Th^{4+} 过程中发现, NO_3^- 和 H_2O 的存在也会增加萃取后体系的稳定性。由于空间效应, Th^{4+} 形成了 $\text{Th}(\text{DEHP})_3\text{NO}_3$ 配合物, NO_3^- 会参与配位, H_2O 与 NO_3^- 通过氢键相互作用将不同 $\text{Th}(\text{DEHP})_3\text{NO}_3$ 配合物连接起来。与 Th^{4+} 类似,其他锕系金属与萃取剂L、阴离子X形成的配合物都是以 $\text{M}(\text{X})_n \cdot y\text{L}$ 形式存在^[30,37-38,47]。

1.2 聚集体状态

萃取剂与金属离子形成的配合物通过氢键、疏水相互作用、静电相互作用会产生不同尺寸、形状的聚集体。HDEHP在有机相中通常被认为只形成二聚体 $(\text{HDEHP})_2$,并不形成大的聚集体。HDEHP在与金属离子相互作用后,形成配合物并进一步发生聚集。为了研究酸性萃取剂在萃取过程中的聚集体结构,在Neuman等^[11]提出的普适模型的基础上,周乃扶等^[56]对普适模型进行了修正。与碱金属离子、碱土金属离子相比,过渡金属离子与HDEHP形成的聚集体稳定性较差。根据配合物不同程度的聚集,得到的聚集体主要有球状胶束、椭球或棒状胶束、蠕虫状胶束。

中性萃取剂以及非离子型表面活性剂有机相中由于缺少极性内核,相互之间以较弱的聚集作用散乱地分布在有机分子中。当加入极性内核(水或盐溶液)后,表面活性剂便可以自发地以极性头向内、疏水长链朝外的方式形成稳定的球状反胶束^[17](图2)。聚集体结构对金属离子萃取过程有很大的影响,Pathak等^[37]利用动态光散射(DLS)技术对不同酸体系下TODGA的聚集形式进行研究,发现TODGA对Am(III)的萃取与其

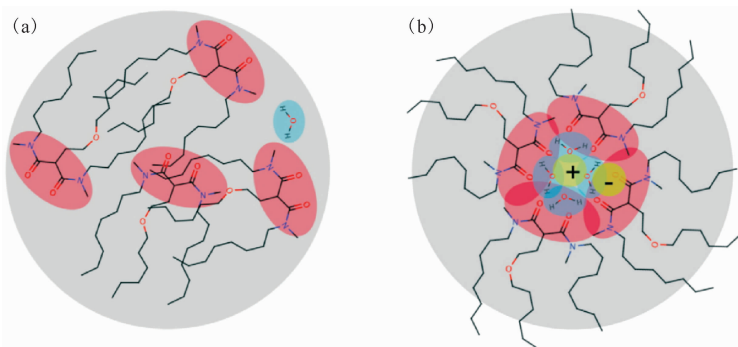


图2 二酰胺萃取剂体系中加入极性内核前(a)、后(b)有机相中聚集体结构示意图^[17]

聚集行为有重要联系,2 nm 大小的聚集体是有效萃取铜系和镧系三价金属离子的临界体积,超过 2 nm后聚集体尺寸增加对萃取效率提升不再有帮助。在进一步的研究中^[38,54],他们发现直链萃取剂比其支链同系物与 Am(III)、U(VI)更容易形成聚集体,并且前者比后者对 Am(III)、U(VI)的萃取效率更高。在不同种类的萃取剂萃取时,HNO₃ 浓度对反相胶束尺寸的影响呈现明显的差别^[27,38],中性萃取剂萃取时,聚集体尺寸随 HNO₃ 浓度的增加而增大,而酸性萃取剂萃取时正好相反。有机相中聚集状态的研究对金属离子萃取技术的发展具有重要的意义。

配合物在一个方向上的聚集明显超过其他方向

时就会形成椭球状或棒状胶束。早在 1987 年 Thiagarajan 等^[57]就利用小角 X 射线散射(SANS)证实了 Co(DEHP)₂ 配合物在有机相中形成了棒状胶束。随后又发现了 Pr³⁺ 与正辛基苯基-*N,N*-二异丁基胺甲酰基甲基氧化膦(CMPO)形成椭球状胶束,并且聚集体尺寸受稀释剂和 CMPO 浓度影响很大。Chiarizia 等^[58]研究二(2-乙基己基)亚甲基二膦酸(H₂DEH[MDP])与 Fe³⁺ 的聚集现象时发现棒状胶束产生,H₂DEH[MDP]的碳氢链朝向棒状胶束的外侧,P=O 极性头朝向棒状胶束内侧与 Fe³⁺ 发生配位作用,Fe³⁺ 位于棒状胶束中心的轴线上,与多个 H₂DEH[MDP]发生配位,从而形成棒状胶束(图 3 (a)),胶束长度随着金属离子浓度增加显著增长。

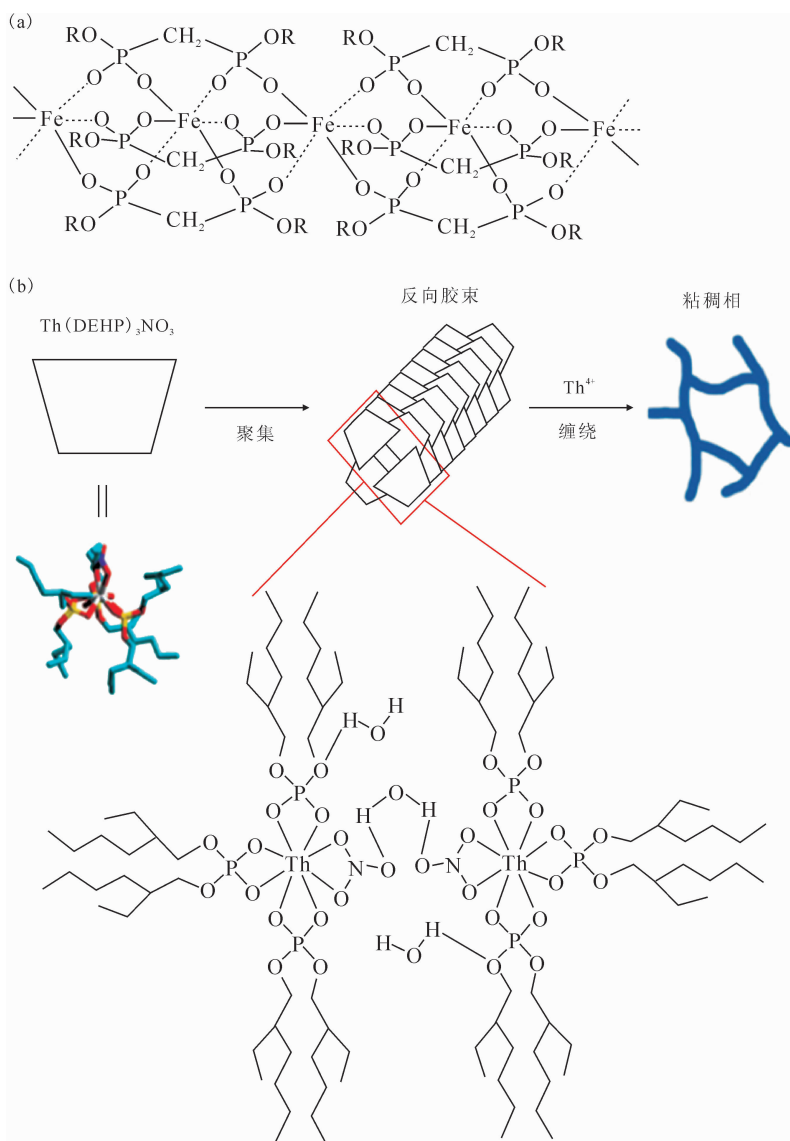


图 3 H₂DEH[MDP]与 Fe³⁺ 形成棒状胶束示意图(a)^[58]、HDEHP 萃取 Th⁴⁺ 后形成棒状胶束和蠕虫状胶束示意图(b)^[52]

Fig. 3 Schematic diagrams of rod-like micelles formed by H₂DEH[MDP] and Fe³⁺ (a)^[58], rod-like micelles and worm-like micelles formed after extraction of Th⁴⁺ by HDEHP(b)^[52]

本课题组^[52]在研究萃取平衡有机相中 Th^{4+} 与 HDEHP 形成的聚集体结构时发现,随着 Th^{4+} 浓度的增加, $\text{Th}(\text{DEHP})_3\text{NO}_3$ 之间通过氢键连接形成棒状胶束。当 Th^{4+} 浓度趋于饱和时,棒状胶束相互缠绕变为蠕虫状胶束(图 3(b))。最近还发现了萃取体系中配合物聚集形成“超分子宏观组装体”的现象^[59]。通过正辛基苯基-*N,N*-二异丁基胺甲酰基甲基氧化膦(CMPO)与 UO_2^{2+} 在离子液体中自组装得到宏观尺度的球体而达到水溶液中铀元素的直接分离。

2 W/O 型微乳液萃取机理

反相微乳液萃取机理主要有两种。第一种是使用典型萃取剂,这些萃取剂虽然表面活性较弱,

但是经皂化(例如 HDEHP)或质子化(例如 TBP)等处理后表面活性显著增强。将经过处理的萃取剂作为表面活性剂,在萃取有机相构筑 W/O 微乳液而进行萃取。当然,也可直接以常规表面活性剂(例如二(2-乙基己基)琥珀酸酯磺酸钠(AOT))构筑微乳液而进行萃取。第二种方式是利用常规表面活性剂构筑 W/O 微乳液,表面活性剂本身作为结构组分不直接参与萃取过程。以该微乳液为平台,加入萃取剂作为助表面活性剂和功能组分,通过萃取剂与目标金属离子在界面发生相互作用将金属离子带入微乳液中,实现萃取的目的。典型萃取剂和常规表面活性剂结构式示于图 4。下面就以这两种机理分别进行阐述。

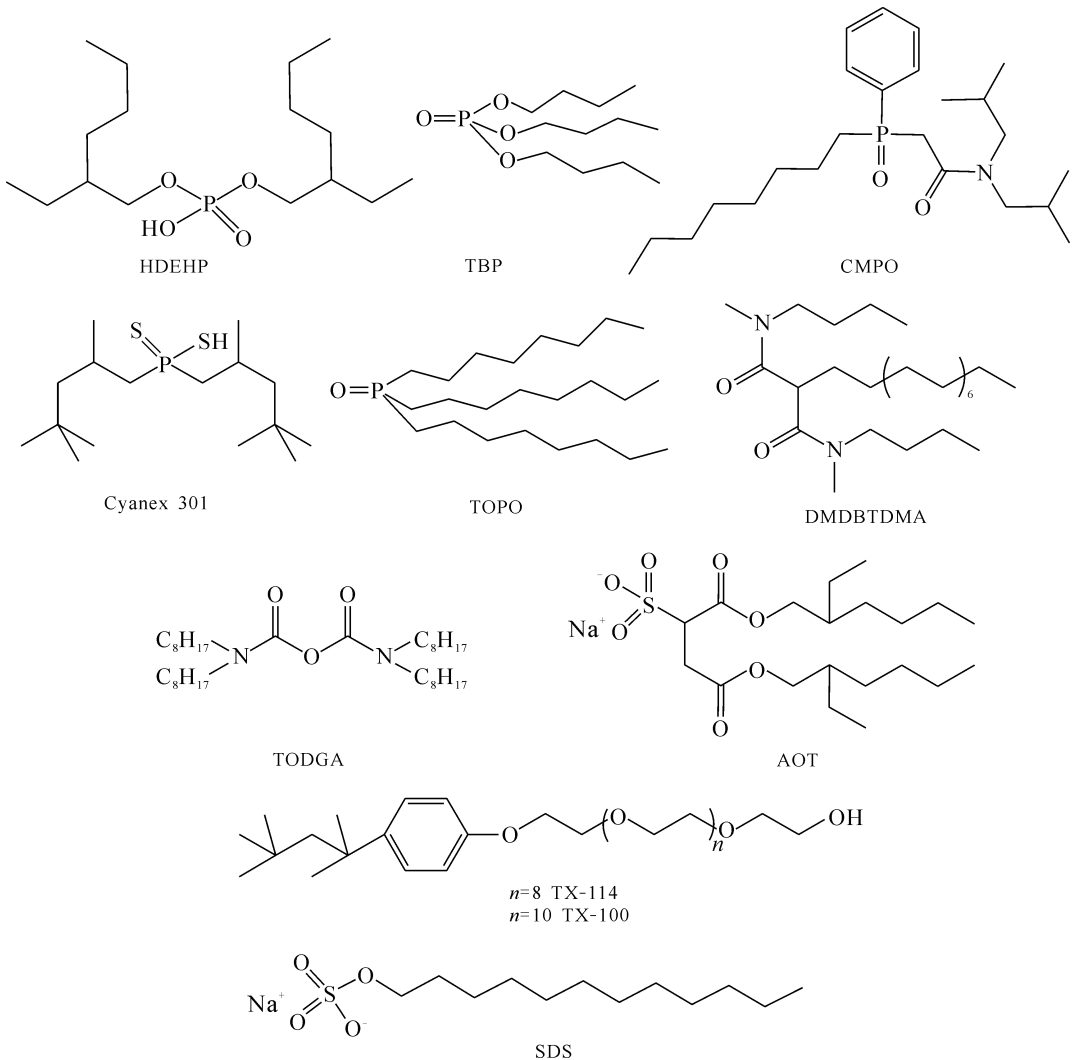


图 4 微乳液萃取中典型萃取剂及常规表面活性剂结构示意图

Fig. 4 Schematic representation of typical extractants and conventional surfactants used in microemulsion based extraction

2.1 微乳液萃取机理一

20 世纪 80 年代初,吴瑾光等^[9-10]将环烷酸、酸性磷酸酯类萃取剂皂化,形成有机酸盐以增加表面活性,并加入长链醇作为助表面活性剂形成反相微乳液。将该体系用于萃取稀土离子,萃取效率与未皂化体系相比显著提高。皂化萃取剂中碱金属离子或 NH_4^+ 与被萃金属离子在油水界面上发生离子交换,被萃物以配合物形式进入有机相。在萃取过程中,微乳液中聚集的皂化萃取剂转变为螯合型金属配合物,在饱和萃取的条件下,有机相发生破乳,萃取过程示于图 5^[9]。

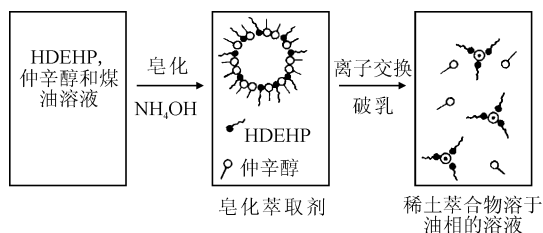


图 5 皂化 HDEHP 萃取稀土离子示意图^[9]

Fig. 5 Schematic diagram of rare earth ions extraction by HDEHP after saponification^[9]

常规表面活性剂构筑的 W/O 微乳液也可作为萃取有机相。此时,表面活性剂本身作为萃取剂参与萃取过程。Pal 等^[60]通过计算提出了 AOT 构筑的反相微乳液与碱金属离子 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Cs^+ 相互作用的模型。在萃取过程中,半径较大的 Cs^+ 更容易与 Na^+ 发生离子交换进入反相微乳液水池。阳离子型表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)等通常用于萃取以阴离子配合物形式存在于水相中的金属元素,如 Au(III) 、

Mo(VI) 、 Re(VII) 等^[61-62]。由于直接使用表面活性剂构筑微乳液进行萃取时效果不佳,故目前一般将萃取剂增溶于微乳液中对金属离子进行萃取。

2.2 微乳液萃取机理二

用于构筑 W/O 微乳液的常规表面活性剂有阳离子表面活性剂(CTAB^[61,63]等)、阴离子表面活性剂(AOT^[64-65]等)、非离子型表面活性剂(聚氧乙烯月桂醚(Brij 30)^[66]、聚乙二醇单辛基苯基醚(TX-100)^[67]等)。当加入典型萃取剂时,可以作为助表面活性剂防止第三相形成、提高反相微乳液体系的稳定性^[45,61,68-69]。Naganawa 等^[64]采用 AOT 构筑 W/O 微乳液,CMPO 作为萃取剂。在硝酸介质中萃取 Ln^{3+} 时,如果仅仅使用 AOT,由于 AOT 与 H^+ 结合会导致微乳液稳定性差、萃取效率低。当加入 CMPO 后, H^+ 不再与 AOT 发生作用转而与 CMPO 结合,以复合物 H^+ -CMPO 的形式进入微乳液的栅栏层中,使体系的稳定性增加(图 6^[64])。CMPO 对镧系元素具有很强的配位能力,形成的配合物 Ln^{3+} -CMPO 与微乳液中的 AOT 阴离子通过静电作用和疏水作用结合,使配合物在微乳液中稳定存在,萃取反应的势能降低,提高了萃取效率(图 6^[64])。本课题组^[53]对添加与未添加表面活性剂 AOT 的微乳液分别萃取 Th^{4+} 的过程进行比较研究,发现不加 AOT 的 NaDEHP 微乳液体系在萃取 Th^{4+} 后发生了破乳,而添加 AOT 的 AOT-HDEHP 体系萃取 Th^{4+} 后微乳液仍然稳定存在,但微乳颗粒尺寸变小(图 7)。

3 协同萃取效应

在传统液液萃取过程中,当两种或两种以上萃取剂混合时,金属离子在两相的分配比(D)显

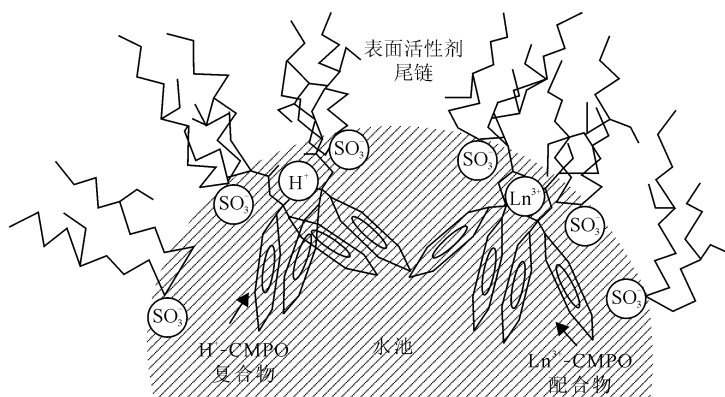


图 6 AOT 构筑的 W/O 微乳液中 Ln^{3+} -CMPO 和 H^+ -CMPO 示意图^[64]

Fig. 6 Schematic diagram of Ln^{3+} -CMPO and H^+ -CMPO complexes in AOT based W/O microemulsion^[64]

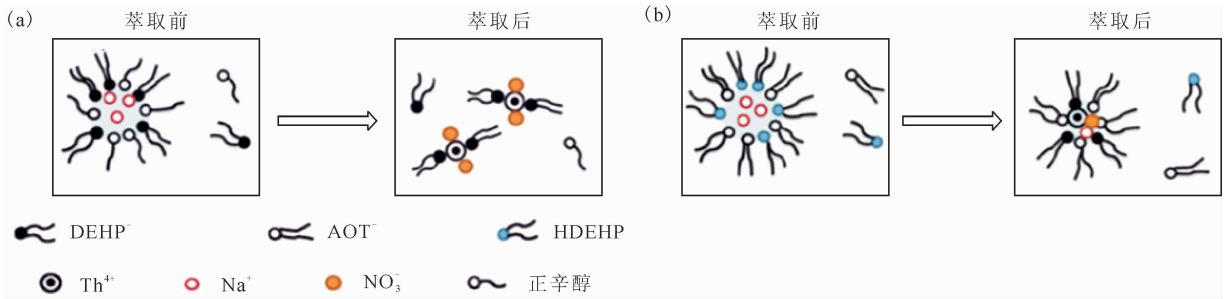


图7 NaDEHP(a)和 AOT-HDEHP(b)微乳液萃取 Th^{4+} 前后结构示意图^[53]

Fig. 7 Schematic diagrams of structures before and after extraction of Th^{4+} by NaDEHP microemulsion(a) and AOT-HDEHP microemulsion(b)^[53]

著大于每一萃取剂在相同浓度下单独使用时的分配比权重之和,此时体系具有协同效应。目前对于含有两种萃取剂的协萃体系,研究重点一般在于萃取剂的混配、体系组成的优化、萃合物组成的确定上。在反相胶束和微乳液体系中,不同的萃取剂也会充当表面活性剂或助表面活性剂的角色,萃取剂不仅与金属离子配位,也参与反相胶束的形成或油包水型微乳液的构筑。所以应当从微乳液的角度对协同萃取机理进行研究^[45,69]。

如前文所述,在常规表面活性剂构筑的微乳液体系中添加一种萃取剂时,对金属离子的萃取效率就有显著改善。如将常规表面活性剂也看成是萃取剂,则该过程实际就是一种协同萃取过程。另一方面,不同萃取剂会与金属离子共同作用形成三组分配合物,并进一步形成反相胶束^[70],如图8所示,其中不同萃取剂的协同萃取效应与金属离子配位环境以及聚集体结构有直接联系。

TBP 是协同萃取体系中最常见的萃取剂,通常与酸性萃取剂或季铵盐型萃取剂共同使用,可以作为助表面活性剂防止第三相形成、提高 W/O 微乳液的稳定性^[45,61,68-69]。Dourdain 等^[70]通过计算从自由能的角度研究了聚集体与协同萃取之间的关系。他们采用 HDEHP 和 TOPO 协同萃

取分离 U/Fe 时,发现形成反相胶束的必需自由能与协同作用最强时有相关性,表明协同作用可能源于其中超分子结构的形成。作者指出,不同金属离子在萃取时,其从水相到有机相的自由能和形成反相胶束的自由能都是有差异的,而这正是协萃体系对不同金属离子的选择性所在。

Ellis^[45] 和 Anderson 等^[69] 系统地研究了 TBP/二正丁基膦酸(HDBP)体系在萃取镧系金属离子过程中,金属离子的分配比受聚集体形状和尺寸的影响,随着 TBP 浓度逐渐增大,反相胶束由椭球状逐渐变为球状,而金属离子的分配比也逐渐降低。他们又用荧光光谱法研究了 TBP/HDBP 的协萃体系对 Dy^{3+} 、 Eu^{3+} 、 UO_2^{2+} 的配位环境^[68],证明了体系中的配位环境随着 TBP/HDBP 比例的变化而改变。

金属离子与混合萃取剂的配合物在有机相中的聚集行为至今尚未得到透彻研究,在未来的研究中,从超分子层面对协萃体系进行研究,有助于通过设计不同萃取剂的协萃体系达到不同金属离子的萃取分离。

4 第三相的形成

在萃取过程中第三相的形成一直是影响萃取

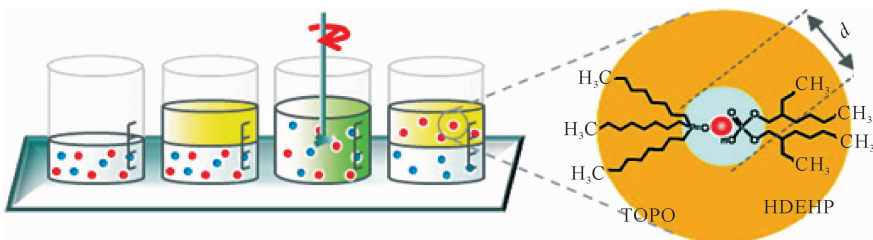


图8 TOPO 和 HDEHP 对 UO_2^{2+} 的协同萃取示意图^[70]

Fig. 8 Schematic diagram of synergistic effect during extraction of UO_2^{2+} by TOPO and HDEHP^[70]

过程传质动力学的难题,为了提高金属离子的萃取速率和萃取效率,在萃取过程中必须要避免第三相的形成。在 PUREX 流程中,通常在硝酸存在的条件下使用 TBP 从裂变产物中萃取分离铀系金属离子。作为一种常规的液液萃取,这种方法存在形成三相的可能,从而影响 PUREX 流程的萃取效率。不仅如此,Plaue 等^[71]在研究 TBP/HNO₃/正十二烷体系萃取铀系金属离子过程中认为第三相的形成会导致一定的安全隐患,提出第三相的形成可能与“红油”现象有关。通过研究第三相的形成机制,以及影响第三相形成的因素,可以帮助我们控制萃取条件从而避免第三相的形成。

4.1 第三相形成的机理

一般认为,第三相的形成主要是萃取剂与金属离子或无机酸形成的配合物在有机相中的溶解度有限,容易达到饱和而析出^[12,19,72]。如上文所述,Osseoasare^[12]总结了 TBP 萃取过程中形成第三相的研究工作,认为第三相的形成与金属配合物在有机相中的聚集有关。Erlinger 等^[73]使用 SANS 证实了含有 *N,N'*-二甲基-*N,N'*-二丁基十四烷基丙二酰胺(DMDBTDMA)的有机相发生相分离之前体系中胶束的极性核之间存在短程作用力。在没有金属离子存在下,各种无机酸(HNO₃、H₂SO₄、HCl 等)也会导致中性萃取剂体系中形成第三相^[74-75]。Ellis 等^[76]发现:含氧酸进入反相胶束能够诱导其进一步聚集形成棒状胶束;随着酸度的增加,萃取过程经历了达到临界胶束浓度后形成反相胶束,再到临界酸浓度后出现第三相(图 9(a))。

近年来也有人利用分子动力学模拟 HNO₃-TBP-正十二烷体系,表明第三相中并非形成了反相胶束而是形成了类似双连续相的微乳液结构^[77-78],如图 9(b)所示,60%的 TBP 在油-水中间出现双连续相而非反相胶束。

4.2 微乳液及第三相的表征手段

由于萃取过程中的聚集现象会导致体系的理化性质发生突变,所以红外光谱、核磁共振、电导率测定、粘度测定、散射技术均用于萃取有机相中聚集现象的检测。Gradzielski^[18]综述了对于微乳液体系常见的表征方法。随着微乳液体系复杂程度的提高,对于表征技术的要求也越来越高。

目前,微乳液的检测方法主要有红外光谱^[79]、DLS^[80]、小角中子散射(SANS)^[81-82]、小角 X 射线散射(SAXS)^[45]、电导法^[83-85]、表面张力法^[86]、核磁共振^[32,87]、透射电镜(低温透射电镜、冷冻蚀刻电镜)^[83,88-89]等。DLS、电导法、透射电镜法是最为常用的几种检测手段。DLS 主要用于对反相微乳液体系中聚集体流体动力学半径的测定,并且可通过自相关函数曲线来反映微乳液结构的变化。而微乳液的电导率与其结构有关,会随着其相组分的变化而发生改变,故可以通过测定电导率值(κ)的变化得到微乳液结构及其变化的数据。电子显微镜可以直观地看到微乳液结构的变化,主要有低温透射电镜(Cryo-TEM)和冷冻蚀刻电镜(FF-TEM),在制样过程中,低温使得样品发生玻璃化甚至断裂,其微观结构可以直接在电镜下观察出。由于第三相的形成对萃取效率的影响,在实际操作中的检测对于萃取过程是非常重要的。常见的用于微乳液中聚集体检测的

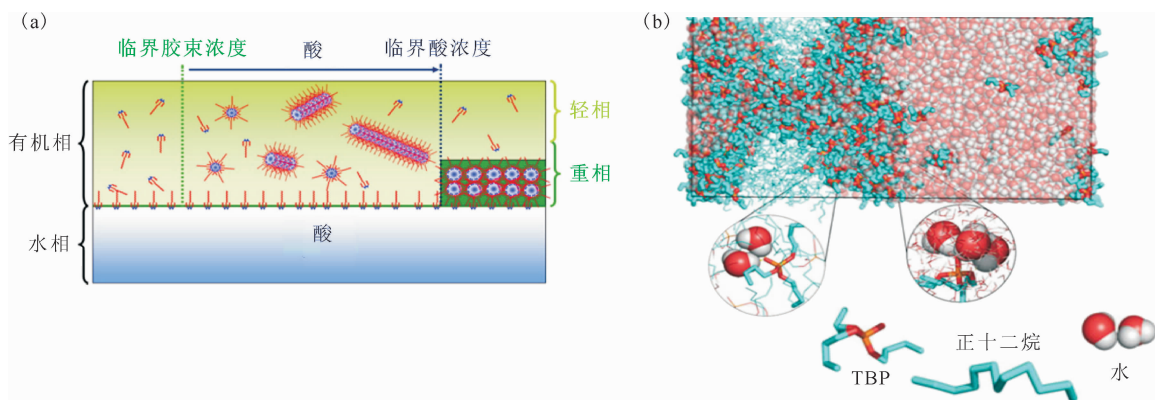


图 9 TBP/CMPO-正十二烷体系中第三相形成过程(a)^[76]和分子动力学模拟 TBP-正十二烷体系中出现的双连续相(b)^[78]

Fig. 9 Formation procedure of the third phase in TBP/CMPO-*n*-dodecane system(a)^[76] and molecular dynamic simulation of bicontinuous phases in TBP-*n*-dodecane system(b)^[78]

表征技术对于实际操作流程中的第三相检测并不合适。目前对电导率的检测是较为便捷的方法,有机相中电导率的变化可以检测到胶束形态的变化,一般地,电导率随着反相胶束的聚集而增大。Subbuthai 等^[90]研究 TBP 萃取 UO_2^{2+} 的过程中,发现形成第三相后,其电导率增大了 100~300 倍,这是体系中出现了渗滤现象(percolation phenomenon)所致。

4.3 影响第三相形成的因素

萃取剂、稀释剂、助表面活性剂、酸度等因素均会影响萃取过程中第三相的形成,通常使用临界有机物浓度值(LOC)来表示反相微乳液体系形成第三相的能力。LOC 值越大,越不容易形成第三相。Pathak 等^[91]研究含有空间阻碍的烷基基团的磷脂类萃取剂时发现,在类似的实验条件下支链萃取剂比直链萃取剂更不易形成第三相。如当其他条件都相同时,分别用 TBP 和三异丁基磷酸酯(TiBP)从硝酸介质中萃取 Th^{4+} 时,TiBP 的 LOC 值比 TBP 的 LOC 值大,三异戊基磷酸酯(TsAP)萃取 Th^{4+} 的 LOC 值也比三正戊基磷酸酯(TAP)的 LOC 大。而这些均与胶束间的势能以及空间效应息息相关。相比于 TBP,在同等条件下三辛基氧膦(TOPO)形成三相的趋势小得多。TOPO 的烷基链明显比 TBP 长,这减小了其在体系中形成三相的趋势。本课题组^[92]在使用 TOPO 和三正丁基氧化膦(TBPO)在离子液体 $\text{C}_n\text{mimNTf}_2$ ($n=2,4,6,8$)中萃取 UO_2^{2+} 过程中发现,碳链较长的 TOPO 与 UO_2^{2+} 形成的配合物在短碳链离子液体($n=2,4$)中出现第三相,而在较长碳链($n=6,8$)的离子液体中没有第三相出现。

随着稀释剂链长的增加,易导致第三相的形成,而使用芳烃类稀释剂就不容易导致第三相的形成^[82],这要归因于芳香稀释剂容易极化,它们可以与金属配合物发生作用,因此增加了其在有机相中的溶解度。Berthon 等^[93]基于反相胶束模型解释了稀释剂链长度对第三相的影响,较短的稀释剂分子比链较长的分子容易穿透和增溶到疏水链的外部区域(非极性层)。因此,极性核之间的吸引力减小并阻止了第三相的形成。Kedari 等^[94]用三烷基氧膦(Cyanex 923)萃取 Ir(IV)和 HCl 时,不同的稀释剂中的 LOC 值按照如下顺序减小:甲苯 \approx 对二甲苯 $>$ 环己烷 $>$ 正辛烷 $>$ 壬烷 $>$ 煤油 $>$ 正十二烷;其中使用甲苯和二甲苯时并没有发现第三相的形成。

根据在萃取过程中各种因素对第三相形成的影响的研究^[19],可以通过提高萃取温度、加入芳香类稀释剂或极性改性剂、保持较低负载金属离子浓度等手段来避免第三相的形成。

4.4 三相萃取技术

通常认为第三相的形成会阻碍萃取过程,但由水相、有机相组成的三相体系也可以设计成一种新型的萃取分离体系。陈继和申淑锋等^[95-96]研究了聚乙二醇-硫酸铵-水构成的双水相和乙酸丁酯组合而成三相体系,并用于萃取青霉素发酵液。对于不同萃合物的聚集体在有机相中溶解度的不同,可以实现分离纯化。Braibant 等^[97]评述了近年来不同的三相体系用于金属回收的研究,包括双水相-有机相和双有机相-水相体系,随着三相萃取技术的发展,离子液体等也逐渐被用于三相体系萃取。高粘度、低生物降解性一直是三相萃取技术工业应用上一个尚未解决的难题。

5 新型离子液体微乳液体系

离子液体参与形成的超分子体系也成为近年来研究的热点,如液晶、囊泡、胶束、微乳液等。离子液体本身可以作为溶剂构筑微乳液体系用于萃取^[98],而在混合体系中被广泛研究的离子液体具有亲水的极性头基和疏水的烷基侧链,可以被视为一种表面活性剂,在水(或油)中也可以聚集形成各种分子组装体,如胶束、微乳液、溶致液晶等^[99]。

离子液体萃取研究引起了广泛关注,本课题组对离子液体中各种铜系及放射性裂片元素的萃取进行了综述^[100]。将离子液体所构筑的微乳液体系用于萃取和分离具有非常巨大的实用价值,探究金属离子进入由离子液体构筑的微乳液结构对于理解萃取机理有积极意义。Wankowski 等^[101]研究了不同离子液体在水中的表面张力,认为其中 $\text{C}_{12}\text{pyrNTf}_2$ 以及 $\text{C}_{14}\text{pyrNTf}_2$ 在水中形成了胶束,并将离子液体应用于 Na^+ 、 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 的萃取,提出了离子交换机理以及金属离子与二环己基-18-冠-6-醚和 NO_3^- 形成中性复合物进入离子液体相的中性复合物机理。Yu 等^[62]使用 $[\text{C}_{14}\text{mim}]\text{Br}$ 在环己烷和正己醇的溶剂中构筑微乳液,用于对 Au(III)的萃取。之后,同课题组的 Xiang 等^[102-103]使用 Gemini 型离子液体在环己烷和正己醇的混合溶液中构筑微乳液萃取 Au(III),他们认为该萃取过程为阴离子交换机理,随着

$[\text{AuCl}_4]^-$ 进入微乳液水池, 离子液体的阴离子 Br^- 被交换进入水相(图 10(a)), 并比较了离子液体碳链长度对萃取效率的影响, 整个萃取过程如图 10(b)。Dong 等^[104] 在甲苯中使用功能化离子液体 $[\text{P}_{6,6,6,14}][\text{EHEHP}]$ 和 $[\text{P}_{6,6,6,14}][\text{BTMPP}]$

构筑反相微乳液用于协同萃取镧系金属离子, 结果表明, 随着 BTMPP^- 浓度的提升, 萃取后的有机相中形成了反相微乳液, BTMPP^- 与镧系金属离子的配位数也发生了变化, 体现出微乳液萃取与普通液液萃取在机理上存在不同。

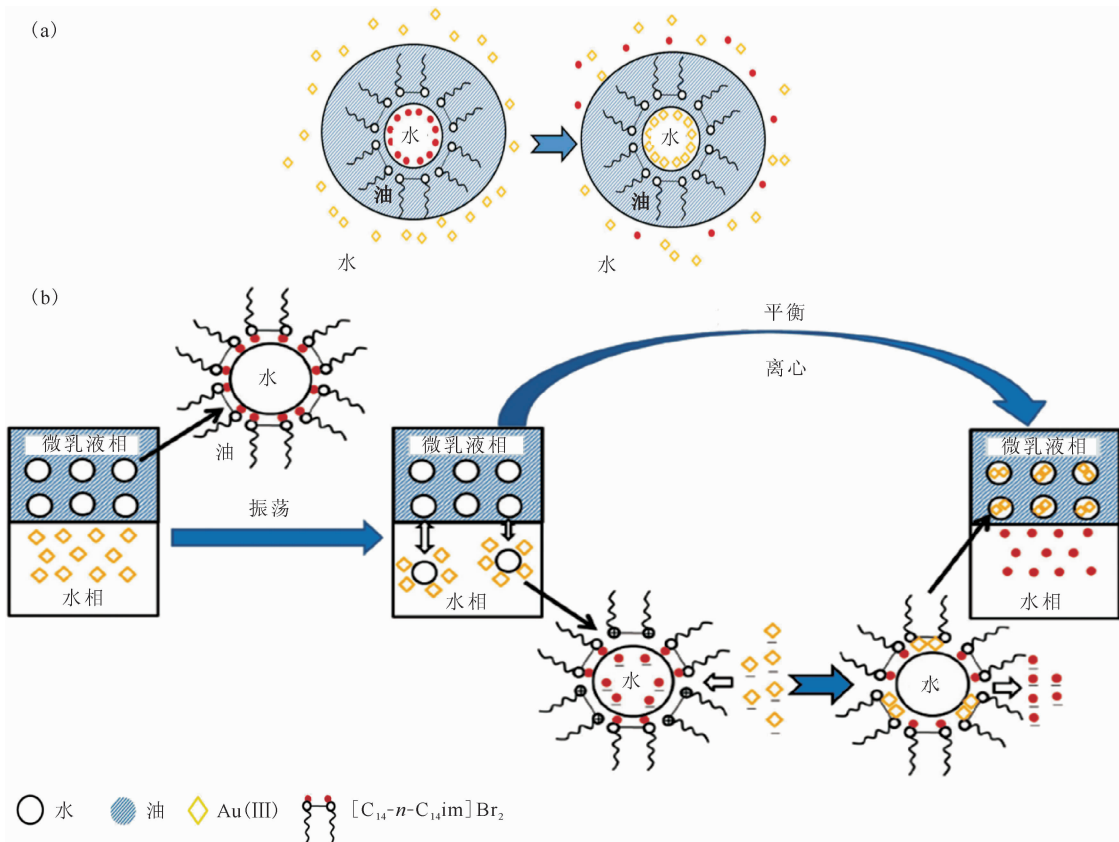


图 10 $[\text{C}_{14-n}\text{-C}_{14}\text{im}]\text{Br}_2$ 构筑微乳液萃取 Au(III) 的阴离子交换机理示意图(a)^[102] 和离子液体微乳液体系对于 Au(III) 的萃取流程(b)^[103]

Fig. 10 Schematic diagram of anion exchange mechanism in extraction of Au(III) by $[\text{C}_{14-n}\text{-C}_{14}\text{im}]\text{Br}_2$ microemulsion(a)^[102] and extraction process of Au(III) by ionic liquid microemulsion system(b)^[103]

除了传统的咪唑盐和季铵盐离子液体外, Zheng 等^[105] 使用新型含硅离子液体 $[\text{Si}_4\text{mim}]\text{Cl}$ 在正己烷与正己醇中构筑微乳液体系, 并使用该体系从盐酸介质中萃取 Pd(II) , 取得了很好的萃取效果, 他们认为这个萃取过程是基于阴离子交换机理。

使用离子液体构筑微乳液体系, 避免使用传统有机溶剂, 充分体现了离子液体的优势, 操作流程绿色环保, 同时降低了离子液体用量, 因此在金属离子萃取领域很有潜力。然而离子液体本身具有粘度大、萃取过程易流失等特点, 导致离子液体微乳液在实际应用中存在诸多不便, 所以在未来

的研究和应用中还需考虑提高传质速率、离子液体的损失与复用等问题。

6 微乳液分离新技术

液膜萃取技术是一种快速、高效和节能的新型分离方法, 它实际上是物质在三相体系中的传输过程, 而液膜相当于中间介质相, 是其他两相物质的传输桥梁。与传统溶剂萃取不同, 液膜萃取技术中萃取与反萃分别发生在膜的两侧界面, 由此实现了两者的“内耦合”。微乳液膜在稀土^[106]、钴^[107]、金^[63]等元素的萃取中均有应用。Yang 等^[108] 以 *N*-烷基己内酰胺为萃取剂, Na_2CO_3

水溶液为内包相,利用表面活性剂山梨糖醇酐油酸酯(Span-80)与正十二烷形成的微乳液膜实现了 UO_2^{2+} 高效富集。Mohammed 等^[109]以 Span-80 为表面活性剂构筑微乳液膜,将 HDEHP 作为萃取剂增溶于其中,实现了对于 Pb^{2+} 的萃取,同时将 H_2SO_4 溶液作为内包相对 Pb^{2+} 进行反萃(图 11)。Castro Dantas 等^[110]制备了正丁醇/皂化椰子油/磺化煤油的微乳液膜,利用萃取剂在不同 pH 条件下对不同金属离子萃取能力的差异,实现了对 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 等重金属离子的分离。研究表明,微乳液膜在重金属离子的萃取和分离过程中具有萃取效率高、选择性好等优点,有相当的应用价值。

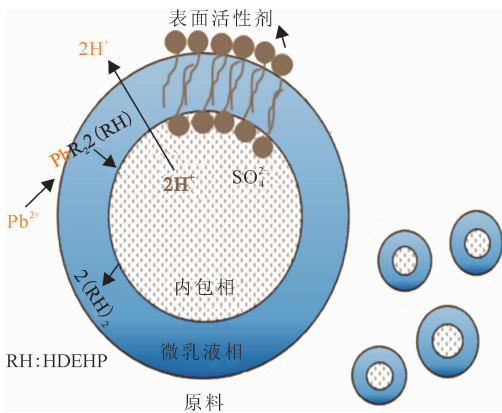


图 11 微乳液膜萃取 Pb^{2+} 的机理^[109]

Fig. 11 Extraction mechanism of Pb^{2+} by microemulsion membrane^[109]

近年来,浸渍树脂由于兼具溶剂萃取和离子交换的作用,具有选择性高、操作方便等优点而受到了广泛的关注,但是鲜见使用微乳液浸渍树脂进行萃取的工作。Nazari 等^[111]使用 2-乙基己基膦酸单-2-乙基己基酯与二(2,4,4-三甲基戊基)次膦酸的混合物(Cyanex 572)作为萃取剂,十二烷基硫酸钠(SDS)或十六烷基三甲基溴化胺(CTAB)作为表面活性剂构筑微乳液,并使用这种微乳液浸渍的树脂实现了对 Tb^{3+} 、 Y^{3+} 、 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 的萃取。

除传统的溶剂萃取外,近年来兴起的超临界 CO_2 萃取技术将超临界 CO_2 与微乳液萃取相结合可以实现对金属离子的有效萃取。自 1987 年 Gale 等^[112]首次发现 AOT 在超临界乙烷中可以形成反相微乳液,随后 Johnston 等^[113]发现含氟的表面活性剂在超临界 CO_2 中可以形成“ CO_2 包水”型反相微乳液以来,利用该技术对萃取重金属离子^[114-115]、镧系金属离子^[114]以及裂片金属离子 Sr^{2+} 等^[116]进行了研究。Koh 等^[117]使用 4-壬基苯酚(NP-4)作为表面活性剂构筑 CO_2 包水型微乳液,对于一些重金属元素的放射性核素(^{60}Co 、 ^{125}Sb 、 ^{54}Mn 、 ^{95}Zr)进行了萃取,并通过 γ 谱仪进行了检测。Zhang 等^[118]以 TBP 为萃取剂,通过超临界 CO_2 从 NdFeB 磁体当中萃取 Nd 和 Fe,他们认为在萃取的过程中, NO_3^- 、TBP 与 Nd^{3+} 形成了配合物,进而在超临界 CO_2 中聚集形成了反相胶束(图 12)。与传统微乳液萃取相比,超临界

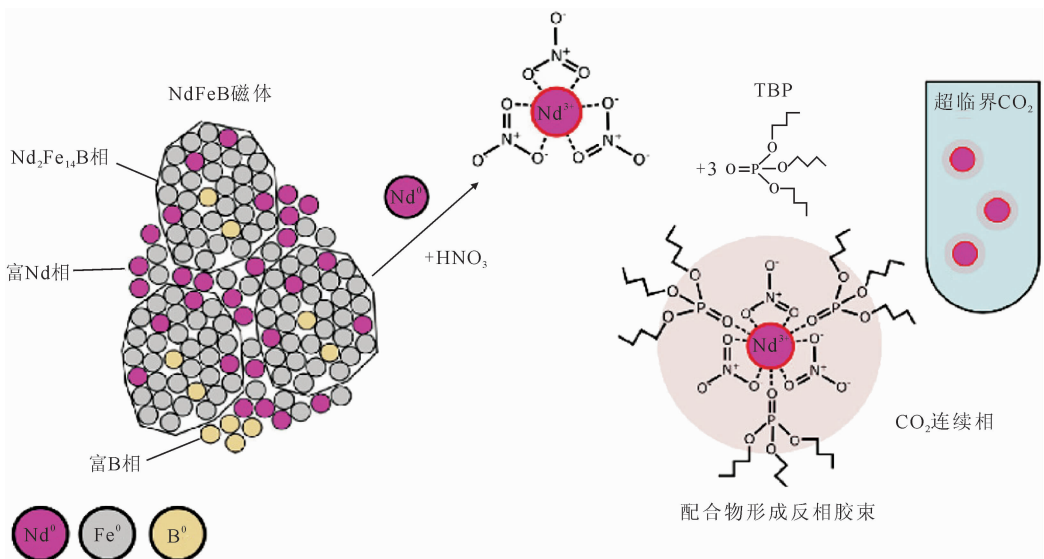


图 12 超临界 CO_2 中 Nd^{3+} 的萃取和反相胶束的形成^[118]

Fig. 12 Extraction of Nd^{3+} and formation of reversed micelle in supercritical CO_2 ^[118]

CO₂ 微乳液体系在萃取过程中有机溶剂和水的用量大大减少,CO₂ 作为溶剂可以通过简单地减压除去,简化了溶剂处理步骤,极大地减小了对环境的污染,因而在金属离子的萃取分离方面有广阔的应用前景。

7 总结与展望

本文对萃取体系有关反相胶束及微乳液的工作进行了较系统的总结,可以归纳为以下几点:

(1) 萃取剂与金属离子,尤其是镧系和铈系金属离子形成配合物,在有机相中进一步聚集形成反相胶束;评述了不同体系中聚集体结构、尺寸的变化,并就第三相的形成机理、影响因素以及表征方法进行了总结;

(2) 对 W/O 型微乳液两种不同萃取机理进行了详细的阐述,其中利用常规表面活性剂构筑微乳液、并将萃取剂增溶其中、从而实现对目标金属离子的萃取分离是更有效的方法;

(3) 对协同萃取而言,可以从反相胶束和微乳液角度进行理解;两种萃取剂参与萃取时,可能分别作为结构组分和功能组分对目标金属离子进行萃取,也可能共同与金属离子配位而形成复杂的反相胶束,从而达到萃取效率增加或选择性提高的效果;

(4) 离子液体构筑反相微乳液是近年来兴起的研究,离子液体中阴阳离子种类繁多,对调控反相微乳液的微观结构有很大的帮助;在萃取体系中,离子液体可以作为有机溶剂的替代稀释剂,也可在有机溶剂中加入少量离子液体与萃取剂产生协同效应。

目前,对微乳液萃取的研究有三点值得关注:

(1) 从微乳液萃取机理角度出发,将典型萃取剂增溶于常规表面活性剂构筑的微乳液中,既可以提高萃取剂的溶解能力,又可以有效提高整个体系的萃取效果和选择性;通过对超分子体系的设计,选择合适的结构组分与功能组分构筑微乳液,实现对于目标金属离子的高萃取效率和高选择性;

(2) 对于萃取第三相形成的机理研究有待深入;应当在了解萃取第三相机理的基础上,尝试解决一些实际问题;

(3) 离子液体具有特殊的性质,能够通过构筑微乳液体系进行萃取;通过功能化离子液体进行萃取的工作早已有之,但是鲜有从微乳液的角

度进行理解;通过对离子液体的设计,构筑具有选择性的微乳液体系,有望达到对目标离子选择性分离的目的。

参考文献:

- [1] 刘会洲. 微乳相萃取技术及应用[M]. 北京:科学出版社,2005.
- [2] 余江,刘会洲,陈家镛. 微乳相萃取技术的研究进展[J]. 化工学报,2006,57:18-27.
- [3] 沈兴海. 纳米液滴里的世界:奇妙的微乳液[M]. 长沙:湖南教育出版社,2001.
- [4] Hoar T P, Schulman J H. Transparent water-in-oil dispersions: the oleopathic hydro-micelle[J]. Nature, 1943, 152(3847): 102-103.
- [5] Schulman J H, Stoeckenius W, Prince L M. Mechanism of formation and structure of micro emulsions by electron microscopy[J]. J Phys Chem, 1959, 63(10): 1677-1680.
- [6] Winsor P A. Hydrotrophy, solubilisation and related emulsification processes[J]. Trans Faraday Soc, 1948, 44: 376-398.
- [7] Jain T K, Varshney M, Maitra A. Structural studies of aerosol OT reverse micellar aggregates by FT-IR spectroscopy[J]. J Phys Chem, 1989, 93(21): 7409-7416.
- [8] 李泉,李维红,翁诗甫,等. 水/AOT/正庚烷微乳液体系中水结构的 FT-IR 研究[J]. 物理化学学报, 1997,13(5):438-444.
- [9] 吴瑾光,陈滇,高宏成,等. 酸性磷萃取剂在皂化过程中的结构变化与萃合物的组成[J]. 高等学校化学学报,1980,1(2):14-22.
- [10] 吴瑾光,高宏成,陈滇,等. 萃取剂有机相中微乳状液的形成及其对萃取机理的影响[J]. 中国科学, 1981,24(1):52-60.
- [11] Neuman R D, Zhou N F, Wu J G, et al. General-model for aggregation of metal-extractant complexes in acidic organophosphorus solvent-extraction systems[J]. Sep Sci Technol, 1990, 25 (13-15): 1655-1674.
- [12] Osseasare K. Aggregation, reversed micelles, and microemulsions in liquid-liquid extraction: the tri-normal-butyl phosphate-diluent-water-electrolyte system[J]. Adv Colloid Interface Sci, 1991, 37(1-2): 123-173.
- [13] Chang Q, Liu H, Chen J. Extraction of lysozyme, alpha-chymotrypsin, and pepsin into reverse micelles formed using an anionic surfactant, isooctane, and water[J]. Enzyme Microb Technol, 1994, 16(11): 970-973.

- [14] 李干佐, 郭荣. 微乳液理论及其应用[M]. 北京: 石油工业出版社, 1995.
- [15] Ibrahim T H. An overview of the physiochemical nature of metal-extractant species in organic solvent/acidic organophosphorus extraction systems[J]. Sep Sci Technol, 2011, 46(14): 2157-2166.
- [16] Zhou N, Wu J. Review on aggregation of acid extractants in solvent extraction of metal ions; remark on the general model[J]. Prog Nat Sci, 2003, 13(1): 1-12.
- [17] Guilbaud P, Zemb T. Depletion of water-in-oil aggregates from poor solvents; transition from weak aggregates towards reverse micelles[J]. Curr Opin Colloid Interface, 2015, 20(1): 71-77.
- [18] Gradziński M. Recent developments in the characterisation of microemulsions[J]. Curr Opin Colloid Interface Sci, 2008, 13(4): 263-269.
- [19] Rao P R V, Kolarik Z. A review of third phase formation in extraction of actinides by neutral organophosphorus extractants[J]. Solvent Extr Ion Exch, 1996, 14(6): 955-993.
- [20] Sun T X, Xu C, Chen J, et al. Formation of W/O microemulsions in the extraction of the lanthanide series by purified Cyanex 301[J]. Solvent Extr Ion Exch, 2017, 35(3): 199-209.
- [21] Sun T X, Xu C, Chen J. Formation of W/O microemulsions in the extraction of Nd(III) by bis(2,4,4-trimethylpentyl) dithiophosphinic acid and its effects on Nd(III) coordination[J]. Dalton Trans, 2016, 45(3): 1078-1084.
- [22] He X H, Tian G X, Chen J, et al. Characterization of the extracted complexes of trivalent lanthanides with purified Cyanex 301 in comparison with trivalent actinide complexes[J]. Dalton Trans, 2014, 43(46): 17352-17357.
- [23] Ellis R J, Meridiano Y, Muller J, et al. Complexation-induced supramolecular assembly drives metal-ion extraction[J]. Chem Eur J, 2014, 20(40): 12796-12807.
- [24] Špadina M, Bohinc K, Zemb T, et al. Multicomponent model for the prediction of nuclear waste/rare-earth extraction processes[J]. Langmuir, 2018, 34(35): 10434-10447.
- [25] Chen Y, Duvail M, Guilbaud P, et al. Stability of reverse micelles in rare-earth separation; a chemical model based on a molecular approach[J]. Phys Chem Chem Phys, 2017, 19(10): 7094-7100.
- [26] Ellis R I, Antonio M R. Coordination structures and supramolecular architectures in a cerium(III)-malonamide solvent extraction system[J]. Langmuir, 2012, 28(14): 5987-5998.
- [27] Biswas S, Pathak P N, Mohapatra P K, et al. Aggregation behavior of dinonyl phenyl phosphoric acid (DNPPA): dynamic light scattering and spectrophotometric investigations[J]. Int J Miner Process, 2013, 125: 101-105.
- [28] Qiao B, Muntean J V, de la Cruz M O, et al. Ion transport mechanisms in liquid-liquid interface[J]. Langmuir, 2017, 33(24): 6135-6142.
- [29] Swami K R, Kumaresan R, Venkatesan K A, et al. Minimizing the aggregation of diglycolamide reverse micelles in the *n*-dodecane phase with bis-(2-ethylhexyl)phosphoric acid "reactive" phase modifier[J]. New J Chem, 2018, 42(11): 8891-8899.
- [30] Antonio M R, Chiarizia R, Gannaz B, et al. Aggregation in solvent extraction systems containing a malonamide, a dialkylphosphoric acid and their mixtures[J]. Sep Sci Technol, 2008, 43(9-10): 2572-2605.
- [31] Muller J M, Berthon C, Coustou L, et al. Understanding the synergistic effect on lanthanides(III) solvent extraction by systems combining a malonamide and a dialkyl phosphoric acid[J]. Hydrometallurgy, 2017, 169: 542-551.
- [32] Muller J M, Berthon C, Coustou L, et al. Extraction of lanthanides(III) by a mixture of a malonamide and a dialkyl phosphoric acid[J]. Solvent Extr Ion Exch, 2016, 34(2): 141-160.
- [33] Antonio M R, Ellis R J, Estes S L, et al. Structural insights into the multinuclear speciation of tetravalent cerium in the tri-*n*-butyl phosphate-*n*-dodecane solvent extraction system[J]. Phys Chem Chem Phys, 2017, 19(32): 21304-21316.
- [34] Ellis R J, Bera M K, Reinhart B, et al. Trapped in the coordination sphere: nitrate ion transfer driven by the cerium(III/IV) redox couple[J]. Phys Chem Chem Phys, 2016, 18(45): 31254-31259.
- [35] Swami K R, Suneesh A S, Kumaresan R, et al. Dynamic light scattering and FTIR spectroscopic investigations on the reverse micelles produced during the extraction of Nd(III) and nitric acid in tetra ethylhexyl diglycolamide[J]. Chemistryselect, 2017, 2(34): 11177-11186.
- [36] Campbell E, Holfeltz V E, Hall G B, et al. Extraction behavior of Ln(III) ions by T2EHDGA/*n*-dodecane from nitric acid and sodium nitrate solutions[J]. Sol-

- vent Extr Ion Exch, 2018, 36(4): 331-346.
- [37] Pathak P N, Ansari S A, Kumar S, et al. Dynamic light scattering study on the aggregation behaviour of *N,N,N',N'*-tetraoctyl diglycolamide (TODGA) and its correlation with the extraction behaviour of metal ions[J]. J Colloid Interface Sci, 2010, 342(1): 114-118.
- [38] Pathak P N, Ansari S A, Mohapatra P K, et al. Role of alkyl chain branching on aggregation behavior of two symmetrical diglycolamides: small angle neutron scattering studies[J]. J Colloid Interface Sci, 2013, 393: 347-351.
- [39] Prathibha T, Venkatesan K A, Antony M P. Comparison in the aggregation behaviour of amide extractant systems by dynamic light scattering and ATR-FTIR spectroscopy[J]. Colloids Surf, A, 2018, 538: 651-660.
- [40] Baldwin A G, Ivanov A S, Williams N J, et al. Outer-sphere water clusters tune the lanthanide selectivity of diglycolamides[J]. ACS Central Sci, 2018, 4(6): 739-747.
- [41] Brigham D M, Ivanov A S, Moyer B A, et al. Trefoil-shaped outer-sphere ion clusters mediate lanthanide(III) ion transport with diglycolamide ligands[J]. J Am Chem Soc, 2017, 139(48): 17350-17358.
- [42] Ellis R J, Brigham D M, Delmau L, et al. "Straining" to separate the rare earths; how the lanthanide contraction impacts chelation by diglycolamide ligands[J]. Inorg Chem, 2017, 56(3): 1152-1160.
- [43] Anderson T L, Braatz A, Ellis R J, et al. Synergistic extraction of dysprosium and aggregate formation in solvent extraction systems combining TBP and HDBP[J]. Solvent Extr Ion Exch, 2013, 31(6): 617-633.
- [44] Ellis R, Meridiano Y, Chiarizia R, et al. Periodic behavior of lanthanide coordination within reverse micelles[J]. Chem Eur J, 2013, 19(8): 2663-2675.
- [45] Ellis R J, Anderson T L, Antonio M R, et al. A SAXS study of aggregation in the synergistic TBP-HDBP solvent extraction system[J]. J Phys Chem B, 2013, 117(19): 5916-5924.
- [46] Sengupta A, Bhattacharyya A, Verboom W, et al. Insight into the complexation of actinides and lanthanides with diglycolamide derivatives: experimental and density functional theoretical studies[J]. J Phys Chem B, 2017, 121(12): 2640-2649.
- [47] Mahanty B, Mohapatra P K, Leoncini A, et al. Pertraction of americium(III) through supported liquid membranes containing benzene-centered tripodal diglycolamides (Bz-T-DGA) as an extractant/carrier[J]. Chem Eng Res Des, 2019, 141: 84-92.
- [48] Rodrigues F, Ferru G, Berthon L, et al. New insights into the extraction of uranium(VI) by an *N,N*-dialkylamide[J]. Mol Phys, 2014, 112(9-10): 1362-1374.
- [49] Mu J, Motokawa R, Akutsu K, et al. A novel microemulsion phase transition; toward the elucidation of third-phase formation in spent nuclear fuel reprocessing[J]. J Phys Chem B, 2018, 122(4): 1439-1452.
- [50] Guilbaud P, Berthon L, Louisfremea W, et al. Determination of the structures of uranyl-tri-*n*-butylphosphate aggregates by coupling experimental results with molecular dynamic simulations[J]. Chem Eur J, 2017, 23(65): 16660-16670.
- [51] Yaita T, Herlinger A W, Thiyagarajan P, et al. Influence of extractant aggregation on the extraction of trivalent f-element cations by a tetraalkyldiglycolamide[J]. Solvent Extr Ion Exch, 2004, 22(4): 553-571.
- [52] Gao S, Sun T X, Chen Q D, et al. Characterization of reversed micelles formed in solvent extraction of thorium(IV) by bis(2-ethylhexyl) phosphoric acid; transforming from rodlike to wormlike morphology[J]. Radiochim Acta, 2016, 104(7): 457-469.
- [53] Gao S, Shen X H, Chen Q D, et al. Solvent extraction of thorium(IV) using W/O microemulsion[J]. Sci China-Chem, 2012, 55(9): 1712-1718.
- [54] Verma P K, Pathak P N, Kumari N, et al. Effect of successive alkylation of *N,N*-dialkyl amides on the complexation behavior of uranium and thorium; solvent extraction, small angle neutron scattering, and computational studies[J]. J Phys Chem B, 2014, 118(49): 14388-14396.
- [55] Marie C, Hiscox B, Nash K L. Characterization of HDEHP-lanthanide complexes formed in a non-polar organic phase using P-31 NMR and ESI-MS[J]. Dalton Trans, 2012, 41(3): 1054-1064.
- [56] 周乃扶, 吴瑾光. 关于液/液萃取体系中聚集作用的综述: 对普适模型的重新评估[J]. 自然科学进展, 2003, 13(1): 3-12.
- [57] Thiyagarajan P, Diamond H, Danesi P R, et al. Small-angle neutron-scattering studies of cobalt(II) organophosphorus polymers in deuteriobenzene[J]. Inorg Chem, 1987, 26(25): 4209-4212.
- [58] Chiarizia R, Urban V, Thiyagarajan P, et al. Aggregation of *P,P'*-di(2-ethylhexyl) methanediphos-

- phonic acid and its Fe(III) complexes[J]. *Solvent Extr Ion Exch*, 1998, 16(5): 1257-1278.
- [59] Chen B H, Wu K G, Yang Y Q, et al. A uranium capture strategy based on self-assembly in a hydroxyl-functionalized ionic liquid extraction system[J]. *Chem Commun*, 2019, 55(48): 6894-6897.
- [60] Pal S, Vishal G, Gandhi K S, et al. Ion exchange in reverse micelles[J]. *Langmuir*, 2005, 21(2): 767-778.
- [61] Lou Z, Cui X, Zhang S, et al. Extraction of Re(VII) from hydrochloric acid medium by N263/TBP/*n*-heptane/NaCl microemulsion [J]. *Hydrometallurgy*, 2016, 165: 329-335.
- [62] Yu T, Han L, Yang Y. Microemulsion extraction of gold(III) from hydrochloric acid medium using ionic liquid as surfactant and extractant[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2012, 51(50): 16438-16443.
- [63] Lu W, Lu Y, Liu F, et al. Extraction of gold(III) from hydrochloric acid solutions by CTAB/*n*-heptane/*iso*-amyl alcohol/Na₂SO₃ microemulsion[J]. *J Hazard Mater*, 2011, 186(2): 2166-2170.
- [64] Naganawa H, Suzuki H, Tachimori S. Cooperative effect of carbamoylmethylene phosphine oxide on the extraction of lanthanides(III) to water-in-oil microemulsion from concentrated nitric acid medium[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2000, 2(2): 3247-3253.
- [65] Naganawa H, Suzuki H, Yanase N, et al. Reversed-micellar extraction of strontium(II) from model solutions of seawater[J]. *Anal Sci*, 2011, 27(3): 321-324.
- [66] Cadar D, Olteanu N L, Andrei E A, et al. Synergism of thiocyanate ions and microinterfacial surface as driving forces for heavy multi-metals extraction[J]. *Arab J Chem*, 2018, 11(4): 501-512.
- [67] Lou Z, Guo C, Feng X, et al. Selective extraction and separation of Re(VII) from Mo(VI) by Triton X-100/N235/*iso*-amyl alcohol/*n*-heptane/NaCl microemulsion system[J]. *Hydrometallurgy*, 2015, 157: 199-206.
- [68] Braatz A, Nilsson M. Fluorescence studies of metal complexes in synergistic extraction systems combining dibutyl phosphoric acid and tri-*n*-butyl phosphate[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2015, 303(2): 1105-1109.
- [69] Anderson T L, Braatz A, Ellis R J, et al. Synergistic extraction of dysprosium and aggregate formation in solvent extraction systems combining TBP and HDBP[J]. *Solvent Extr Ion Exch*, 2013, 31(6): 617-633.
- [70] Dourdain S, Hofmeister I, Pecheur O, et al. Synergism by coassembly at the origin of ion selectivity in liquid-liquid extraction[J]. *Langmuir*, 2012, 28(31): 11319-11328.
- [71] Plauë J, Gelis A, Czerwinski K. Actinide third phase formation in 1.1 M TBP/nitric acid/alkane diluent systems[J]. *Sep Sci Technol*, 2006, 41(10): 2065-2074.
- [72] 徐光宪. 萃取化学原理[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1984.
- [73] Erlinger C, Gazeau D, Zemb T, et al. Effect of nitric acid extraction on phase behavior, microstructure and interactions between primary aggregates in the system dimethyldibutyltetradecylmalonamide (DMDBDTMA) *n*-dodecane water: a phase analysis and small angle X-ray scattering(SAXS) characterisation study[J]. *Solvent Extr Ion Exch*, 1998, 16(3): 707-738.
- [74] Lohithakshan K V, Aswal V K, Aggarwal S K. Studies on the third-phase formation DHDECMP/dodecane/HNO₃[J]. *Radiochim Acta*, 2011, 99(3): 179-186.
- [75] Chiarizia R, Rickert P G, Stepinski D, et al. SANS study of third phase formation in the HCl-TBP-*n*-octane system[J]. *Solvent Extr Ion Exch*, 2006, 24(2): 125-148.
- [76] Ellis R J, Audras M, Antonio M R. Mesoscopic aspects of phase transitions in a solvent extraction system[J]. *Langmuir*, 2012, 28(44): 15498-15504.
- [77] Ivanov P, Mu J, Leay L, et al. Organic and third phase in HNO₃/TBP/*n*-dodecane system: no reverse micelles[J]. *Solvent Extr Ion Exch*, 2017, 35(4): 251-265.
- [78] Leay L, Tucker K, Regno A D, et al. The behaviour of tributyl phosphate in an organic diluent[J]. *Mol Phys*, 2014, 112(17): 2203-2214.
- [79] Borkowski M, Ferraro J R, Chiarizia R, et al. FT-IR study of third phase formation in the U(VI) or Th(IV)/HNO₃, TBP/alkane systems[J]. *Solvent Extr Ion Exch*, 2002, 20(3): 313-330.
- [80] Kumari N, Pathak P N. Dynamic light scattering studies on the aggregation behavior of tributyl phosphate and straight chain dialkyl amides during thorium extraction[J]. *J Ind Eng Chem*, 2014, 20(4): 1382-1387.
- [81] Plauë J, Gelis A, Czerwinski K, et al. Small-angle neu-

- tron scattering study of plutonium third phase formation in 30% TBP/HNO₃/alkane diluent systems[J]. Solvent Extr Ion Exch, 2006, 24(3): 283-298.
- [82] Verma P K, Pathak P N, Mohapatra P K, et al. An insight into third-phase formation during the extraction of thorium nitrate; evidence for aggregate formation from small-angle neutron scattering and validation by computational studies[J]. J Phys Chem B, 2013, 117(33): 9821-9828.
- [83] Xu J, Yin A L, Zhao J K, et al. Surfactant-free microemulsion composed of oleic acid, *n*-propanol, and H₂O[J]. J Phys Chem B, 2013, 117(1): 450-456.
- [84] Jie F P, Bai Z S, Yang X Y. Extraction of Mn(II) from NaCl solution by NaCl/sodium oleate/*n*-pentanol/*n*-heptane microemulsion system[J]. Sep Sci Technol, 2018, 53(9): 1351-1360.
- [85] Jie F P, Bai Z S, Yang X Y. Study on extraction of cobalt(II) by sodium laurate/pentan-1-ol/heptane/NaCl microemulsion system[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2018, 315(3): 581-593.
- [86] Boskovic P, Sokol V, Zemb T, et al. Weak micelle-like aggregation in ternary liquid mixtures as revealed by conductivity, surface tension, and light scattering[J]. J Phys Chem B, 2015, 119(30): 9933-9939.
- [87] Pramanik R, Sarkar S, Ghatak C, et al. Ionic liquid containing microemulsions: probe by conductance, dynamic light scattering, diffusion-ordered spectroscopy NMR measurements, and study of solvent relaxation dynamics[J]. J Phys Chem B, 2011, 115(10): 2322-2330.
- [88] Hou W G, Xu J. Surfactant-free microemulsions[J]. Curr Opin Colloid Interface Sci, 2016, 25: 67-74.
- [89] Xu J, Song J X, Deng H H, et al. Surfactant-free microemulsions of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate, diethylammonium formate, and water[J]. Langmuir, 2018, 34(26): 7776-7783.
- [90] Subbuthai S, Sahoo P, Rao A N, et al. Studies on understanding the mechanism of the enhanced conductivity of the third phase in PUREX process during reprocessing of fast reactor fuel[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2013, 295(2): 943-949.
- [91] Pathak P N, Prabhu D R, Manchanda V K. Distribution behaviour of U(VI), Th(IV) and Pa(V) from nitric acid medium using linear and branched chain extractants[J]. Solvent Extr Ion Exch, 2000, 18(5): 821-840.
- [92] 刘海望,沈兴海,陈庆德. 三丁基氧化膦-离子液体体系萃取 UO₂(NO₃)₂ 的机理和选择性[J]. 物理化学学报, 2015, 31(5): 843-851.
- [93] Berthon L, Martinet L, Testard F, et al. Solvent penetration and sterical stabilization of reverse aggregates based on the DIAMEX process extracting molecules; consequences for the third phase formation[J]. Solvent Extr Ion Exch, 2007, 25(5): 545-576.
- [94] Kedari C S, Coll T, Fortuny A, et al. Third phase formation in the solvent extraction system Ir(IV)-Cyanex 923 [J]. Solvent Extr Ion Exch, 2005, 23(4): 545-559.
- [95] Chen J, Liu H Z, Wang B, et al. Application of spontaneous suction phase-dispersing (SSPD) extractors in the extraction of penicillin G[J]. Appl Biochem Biotechnol, 2002, 97(3): 181-192.
- [96] 申淑锋,常志东,孙兴华,等. 液-液-液三相萃取苯氧甲基青霉素的研究[J]. 中国抗生素杂志, 2005(8): 462-465.
- [97] Braibant B, Bourgeois D, Meyer D. Three-liquid-phase extraction in metal recovery from complex mixtures[J]. Sep Purif Technol, 2017, 195: 367-376.
- [98] Zuo Y, Chen J, Li D Q. Reversed micellar solubilization extraction and separation of thorium(IV) from rare earth(III) by primary amine N1923 in ionic liquid[J]. Sep Purif Technol, 2008, 63(3): 684-690.
- [99] Shen X, Chen Q, Zhang J, et al. Supramolecular structures in the presence of ionic liquids[M]// Kokorin A. Ionic liquids theory, properties, new approaches. Rijeka: Intech Open, 2011: 427-482.
- [100] 刘海望,杨涛,陈庆德,等. 离子液体体系的萃取行为及其在乏燃料后处理中的应用前景[J]. 核化学与放射化学, 2015, 37(5): 286-309.
- [101] Wankowski J L, Kaul M J, Dietz M L. Micelle formation as a factor influencing the mode(s) of metal ion partitioning into *N*-alkylpyridinium-based ionic liquids (ILs): implications for the design of IL-based extraction systems[J]. Green Chem, 2017, 19(23): 5674-5682.
- [102] Xiang Z, Wang S, Yang Y, et al. Equilibrium, thermodynamics and kinetics study on Au(III) extraction by gemini surfactant with different spacer length[J]. Sep Sci Technol, 2018, 54(6): 985-995.

- [103] Xiang Z, Zheng Y, Zhang H, et al. Effect of spacer length of ionic liquid-type imidazolium gemini surfactant-based water-in-oil microemulsion for the extraction of gold from hydrochloric acid[J]. *New J Chem*, 2017, 41(14): 6180-6186.
- [104] Dong Y, Sun X, Wang Y, et al. Reversed micelle synergistic extraction from phosphonium ionic liquid extractants in diluent for rare earth[J]. *Aiche J*, 2016, 62(6): 2163-2169.
- [105] Zheng Y, Fang L, Yan Y, et al. Extraction of palladium(II) by a silicone ionic liquid-based microemulsion system from chloride medium[J]. *Sep Purif Technol*, 2016, 169: 289-295.
- [106] 龚福忠,李成海.非离子型微乳液膜提取稀土的研究[J].*广西大学学报:自然科学版*,1998,23:377-380.
- [107] 李英,张利华,郭胜惠,等. P507 微乳液膜萃取分离钴镍研究[J].*有色金属工程*,2016,6(6):40-44.
- [108] Yang L, Zhang Z, Guo Y, et al. Uranium(VI) extraction by liquid surfactant membrane with *N*-alkylcaprolactams as a carrier[J]. *Sep Purif Technol*, 2005, 47(1): 88-94.
- [109] Mohammed A A, Selman H M, Abukhanafer G. Liquid surfactant membrane for lead separation from aqueous solution: studies on emulsion stability and extraction efficiency[J]. *J Environ Sci Chem Eng*, 2018, 6(6): 6923-6930.
- [110] Castro Dantas T N, Dantas Neto A A, Moura M C P A, et al. Heavy metals extraction by microemulsions[J]. *Water Res*, 2003, 37(11): 2709-2717.
- [111] Nazari A M, Mcneice J, Ghahreman A. Selective heavy rare earth element extraction from dilute solutions using ultrasonically synthesized Cyanex 572 oil droplets and Cyanex 572-impregnated resin[J]. *J Ind Eng Chem*, 2018, 59: 388-402.
- [112] Gale R W, Fulton J L, Smith R D. Organized molecular assemblies in the gas phase: reverse micelles and microemulsions in supercritical fluids[J]. *J Am Chem Soc*, 1987, 109(3): 920-921.
- [113] Johnston K P, Harrison K L, Clarke M J, et al. Water-in-carbon dioxide microemulsions: an environment for hydrophiles including proteins[J]. *Science*, 1996, 271(5249): 624-626.
- [114] Yates M Z, Apodaca D L, Campbell M L, et al. Metal extractions using water in carbon dioxide microemulsions[J]. *Chem Commun*, 2001, 1(1): 25-26.
- [115] Wang J S, Koh M, Wai C M. Nuclear laundry using supercritical fluid solutions[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2004, 43(7): 1580-1585.
- [116] Wang J S, Chiu K. Metal extraction from solid matrices using a two-surfactant microemulsion in neat supercritical carbon dioxide[J]. *Microchim Acta*, 2009, 167(1): 61-65.
- [117] Koh M, Yoo J, Ju M, et al. Surface decontamination of radioactive metal wastes using acid-in-supercritical CO₂ emulsions[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2008, 47(2): 278-283.
- [118] Zhang J, Anawati J, Yao Y, et al. Aeriometallurgical extraction of rare earth elements from a NdFeB magnet utilizing supercritical fluids[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2018, 6(12): 16713-16725.