

N₂₃₅ 萃取 Pt 体系产生第三相的影响因素

刘月英, 陈 景, 谢琦莹

(云南大学 化学科学与工程学院, 昆明 650091)

摘 要: 通过测定叔胺(N₂₃₅)萃取 Pt 体系中 HCl 及 H₂PtCl₆ 在两相中的分配, 测定第三相的电导率、体积和水分含量, 研究第三相的形成以及各因素对萃取 Pt 的影响。结果表明: 无论在有机相中有无改性剂 TBP 存在时, 无论 $c(\text{HCl})_{\text{init}}$ 高或低, 叔胺萃取 H₂PtCl₆ 的萃取率均较高, 且一级萃取率大于 99%; 稀释剂的种类影响第三相的体积、电导率和水含量, 但不影响对 Pt 的萃取率; 以 C₁₂H₂₆ 为稀释剂逐级萃取 Pt 时, 有机相中 Pt 的浓度大于 13.21 g/L 时, 即出现第三相; 以磺化煤油为稀释剂时, 有机相中 Pt 浓度可以高达 23.72 g/L, 但不出现第三相。

关键词: 铂; 溶剂萃取; 叔胺; 第三相

中图分类号: O 643.12

文献标识码: A

Effect factors of third phase produced by N₂₃₅ extracting Pt system

LIU Yue-ying, CHEN Jing, XIE Qi-ying

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

Abstract: The formation of the third phase and the influence of different effect factors on Pt extraction in the N₂₃₅/HCl/Pt solvent extraction system were investigated by determining the distribution of HCl and H₂PtCl₆ in organic and aqueous phase, as well as determining the conductivity, volume and water content of the third phase. The results show that H₂PtCl₆ can be extracted efficiently by tertiary amine N₂₃₅ no matter under the condition of with or without modifier TBP in the organic phase at high or low initial HCl concentration. And the first step extraction rate is more than 99%. The variety of diluent affects the volume, conductivity and water content of the third phase. However, it has no effect on the Pt extraction rate. In addition, in a gradual step extracting Pt system using C₁₂H₂₆ as the diluent, the Pt concentration in organic phase can reach more than 13.21 g/L without the formation of the third phase. While using sulfonated kerosene as the diluent, the Pt concentration in organic phase can reach more than 23.72 g/L without the formation of the third phase.

Key words: platinum; solvent extraction; tertiary amine; third phase

用胺类萃取剂从盐酸介质中萃取 Pt(IV)在 20 世纪 60 年代后已有过广泛的研究^[1]。用三辛胺(TOA)萃取 Pt 早已在工业生产中应用^[2], 用三烷基胺 N₂₃₅ 萃取 Pt 也进行过工业试验^[3-4]。

由于叔胺萃取时容易出现第三相, 通常在有机相中均需加入一种醇或 TBP 作改性剂。但文献[5-8]报道的研究工作几乎都是在避开第三相的条件下进行的, 因此, 对产生第三相的影响因素, 如稀释剂种类、改性剂用量和盐酸浓度变化等, 特别是用改性剂消除

第三相的原因及第三相的组成结构与性质认识还不够深入。

近年来, 对于三相萃取体系的研究已经成为新的热点课题之一^[9-11]。FU 等^[12]报道了三辛胺-正庚烷-HCl-H₂O 体系中形成第三相的行为, 通过透射电镜观察, 表明第三相的微观结构均为层状, 未发现球状或其他几何形状的聚集体。朱屯^[13]认为酸化的胺在稀释剂中互相形成氢键 $\text{N} \equiv \text{N} - \text{H}^+ \cdots \text{X}^-$, 发生聚合, 如叔胺生成聚合物 $(\text{R}_3\text{NH}^+\text{X}^-)_n$, 从而影响它们的萃取能

基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目(2006AAZ127); 国家自然科学基金资助项目(20471051)

收稿日期: 2008-02-25; 修订日期: 2009-03-20

通讯作者: 陈 景, 工程院院士; 电话: 0871-5032180; E-mail: chjing@ynu.edu.cn

力。谢琦莹等^[14]研究了 N_{235} 萃取 HCl 时第三相的形成及改性剂消除第三相的作用机理, 根据测定第三相的电导率变化, 认为第三相不是聚合物, 而是一种离子液体; 改性剂 TBP 可以与质子化的叔胺 R_3NH^+ 形成两端均带疏水性的大体积阳离子 $R_3NH^+O=P(OC_4H_9)_3$, 从而使这种离子液体能溶于脂肪烃稀释剂。

鉴于目前对第三相组成结构认识观点分歧颇大, 本文作者研究了 $R_3N-HCl-H_2PtCl_6$ -稀释剂-改性剂这一复杂体系。通过测定变动组分时第三相的电导率、体积和水分含量, 进一步了解第三相的形成及消除机理以及各组分对萃取 Pt 的影响, 期望对生产实践有一定的指导作用。

1 实验

1.1 试剂与仪器

主要试剂如下: 三烷基叔胺(N_{235}), 工业级, 烷基均为直链 C_nH_{2n+1} ($n=8, 10$), 平均相对分子质量 387, 密度 $0.815\ 3\ g/cm^3$ ($25\ ^\circ C$), 上海有机化学研究所生产; 磷酸三丁酯(TBP), 分析纯, 天津试剂一厂生产; 正十二烷($C_{12}H_{26}$), 工业级; 盐酸, 分析纯; 磺化煤油, 实验室自己制备。

主要设备如下: 722 型-紫外分光光度计; 电导率仪(DDS-307), 上海雷磁厂生产; 台式 800 型离心机; 787 型卡氏水分测定仪(Metrohm 787 KF Titrino), 采用容量法测定。

1.2 试液的配制

有机相组成如下: 1) 取 20%(体积分数) N_{235} 用正十二烷或磺化煤油作为稀释剂; 2) 取 20%(体积分数) N_{235} 用正十二烷或磺化煤油作为稀释剂, 再加入 30%(体积分数)TBP 作为改性剂。本研究中萃取剂在有机相中的浓度皆为体积分数。

1.3 实验及分析方法

分别取 10 mL H_2PtCl_6 储备液于 6 只小烧杯中, 在低温电炉上浓缩近干, 用 20 mL 各种预定酸度的 HCl 溶液溶解并转入分液漏斗中, 然后再加入 20 mL 有机相($A/O=1$), 混合振荡 10 min, 静置分层直至界面清晰, 如果出现乳化或三相, 可将分液漏斗放在 $25\ ^\circ C$ 的恒温箱中静置 24 h。若两相仍存在乳化, 则将其转移到离心管中, 在 1 000 或 2 000 r/min 时进行离心分离, 直到两相均透明清亮为止。分相后萃残液取出 2 mL 利用分光光度法测定 Pt 浓度和萃取率, 其余用 NaOH 标

准溶液滴定 HCl 浓度和萃取率, 清亮的有机相和第三相用电导率仪测定电导率。第三相和上层清亮有机相用卡尔·费休法进行水分测定。

在本研究中, 待萃液盐酸浓度用 $c(HCl)_{init}$ 表示; 萃残液中铂的浓度用 $c(Pt)_w$ 表示; 有机相中盐酸浓度用 $c(HCl)_o$ 表示; 铂浓度用 $c(Pt)_o$ 表示; 有机相电导率用 γ_o 表示; 第三相体积用 V_3 表示。

2 结果与讨论

2.1 水相盐酸浓度对萃取 HCl 及 H_2PtCl_6 的影响

2.1.1 无改性剂 TBP 存在时的萃取

固定有机相组成为 20% N_{235} - $C_{12}H_{26}$ 及水相中 Pt 浓度为 $4.84\ mmol/L$, 改变盐酸起始浓度 $c(HCl)_{init}$ (以下简称水相盐酸浓度)的萃取结果如表 1 所列。

从表 1 数据可看出: 1) 有机相中无改性剂时, 水相盐酸浓度从 $0.993\ mol/L$ 至 $7.945\ mol/L$ 范围的全部萃取实验均出现第三相; 2) 随着水相盐酸浓度的升高, 有机相中的 HCl 浓度也逐渐增加, 但由于前者的增幅远大于后者, 因此, 盐酸的萃取率($E(HCl)$)则不断下降; 3) 水相酸度的变化不影响 Pt 的高萃取率($E(Pt)$), 表明配阴离子 $PtCl_6^{2-}$ 的亲水性和水化能远小于 Cl^- 的, 保证了 $PtCl_6^{2-}$ 将优先萃入有机相; 4) 从有机相上层的电导率为零及第三相出现 $PtCl_6^{2-}$ 的桔黄色这些现象, 可以推断萃入有机相的 HCl 和 H_2PtCl_6 将全部富集在第三相中; 5) 第三相的电导率不受水相酸度的影响, 但第三相的体积随水相酸度的增加而减小, 第三相的水含量却逐渐增多; 6) 第三相中盐酸物质的量 $n(HCl)_o$ 与 N_{235} 物质的量 $n(N_{235})_o$ 的比值 Z (其中:

$$Z = \frac{n(HCl)_o}{n(N_{235})_o}) \text{ 不断增大, 表明第三相的组成结构相}$$

当复杂。当 $c(HCl)_{init} = 7.945\ mol/L$ 时, Z 值已大于 2, 即 HCl 分子数为 N_{235} 分子数的 2 倍以上, 这种现象, 只在研究 HNO_3 体系的文献[15]中报道过, 对 HCl 体系的研究尚未见报道。

2.1.2 加改性剂 TBP 后的萃取结果

固定有机相组成为 20% N_{235} -30% TBP- $C_{12}H_{26}$, 固定水相中 Pt 的浓度为 $4.84\ mmol/L$, 与表 1 对应变动水相 HCl 浓度, 所得的 $c(HCl)_o$ 、 $E(HCl)$ 、 $c(Pt)_o$ 、 $E(Pt)$ 等试验数值与表 1 几乎完全一致, 差别仅在于 $c(HCl)_{init}$ 从 $0.993 \sim 5.078\ mol/L$ (No.1~No.5) 的 5 份实验均不出现第三相。 $c(HCl)_{init}$ 从 $6.051 \sim 7.945\ mol/L$ (No.6~No.8) 的 3 份实验中有有机相仍然出现分层, 上层和第三相的体积、电导率 γ 和水含量均呈规律性变化, 结果列于表 2。

表 1 无改性剂存在时萃取 HCl 及 Pt 的结果

Table 1 Results of HCl and Pt extraction without modifier

| Experiment No. | $c(\text{HCl})_{\text{init}}/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ | $c(\text{HCl})_{\text{O}}/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ | $E(\text{HCl})/\%$ | $c(\text{Pt})_{\text{O}}/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ | $E(\text{Pt})/\%$ | $\gamma_{\text{O}}/(\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$ | | V_3/mL | $w(\text{H}_2\text{O})/\%$ | Z |
|----------------|--|---|--------------------|--|-------------------|--|-------------|-----------------|----------------------------|------|
| | | | | | | Up layer | Third phase | | | |
| 1 | 0.993 | 0.343 | 34.5 | 0.004 8 | 99.9 | 0.0 | 36.5 | 6.1 | 3.92 | 0.82 |
| 2 | 2.034 | 0.341 | 16.7 | 0.004 8 | 99.9 | 0.0 | 36.2 | 5.7 | 4.23 | 0.81 |
| 3 | 3.010 | 0.402 | 13.4 | 0.004 8 | 99.9 | 0.0 | 36.3 | 5.3 | 4.97 | 0.96 |
| 4 | 3.983 | 0.491 | 12.3 | 0.004 8 | 99.9 | 0.0 | 36.1 | 5.3 | 4.98 | 1.17 |
| 5 | 5.078 | 0.599 | 11.8 | 0.004 8 | 99.9 | 0.0 | 36.2 | 4.9 | 5.03 | 1.43 |
| 6 | 6.051 | 0.694 | 11.5 | 0.004 8 | 99.9 | 0.0 | 36.4 | 4.8 | 5.52 | 1.65 |
| 7 | 6.930 | 0.762 | 11.0 | 0.004 8 | 99.9 | 0.0 | 36.3 | 4.8 | 5.74 | 1.81 |
| 8 | 7.945 | 0.851 | 10.7 | 0.004 8 | 99.9 | 0.0 | 36.2 | 4.7 | 5.81 | 2.03 |

表 2 添加改性剂后高酸度时萃取 HCl 及 Pt 的结果

Table 2 Results of HCl and Pt extraction in high acidity with modifier

| Experiment No. | $c(\text{HCl})_{\text{init}}/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ | Volume of organic phase/mL | | $\gamma_{\text{O}}/(\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$ | | $w(\text{H}_2\text{O})/\%$ | |
|----------------|--|----------------------------|-------------|--|-------------|----------------------------|-------------|
| | | Up layer | Third phase | Up layer | Third phase | Up layer | Third phase |
| 6 | 6.051 | 4.8 | 15.7 | 0 | 105.9 | 0.03 | 7.96 |
| 7 | 6.930 | 6.2 | 14.5 | 0 | 142.2 | 0.02 | 8.65 |
| 8 | 7.945 | 7.3 | 13.4 | 0 | 178.1 | 0.02 | 9.25 |

Serial No. of Table 2 corresponds to Table 1.

从表 2 数据看出: 1) 随着水相酸度的升高, 再次出现的第三相体积逐渐缩小, 电导率大幅度升高(比表 1 约高 3~5 倍), 水分含量也随之增高; 2) 第三相体积因组分中含 TBP 而显著大于表 1 中第三相的体积。同时从有机相上层体积数据分析, 可推知此时的第三相中还含有一些稀释剂 $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$; 3) 改性剂消除第三相的原因仍可解释为 TBP 的磷氧键与有机铵离子结合为可溶于 $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ 的 $\text{R}_3\text{NH}^+\text{O}=\text{P}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$, Cl^- 则以抗衡离子进入有机相中; 4) 在高酸度下($c(\text{HCl})_{\text{init}} \geq 6.051 \text{ mol/L}$), 由于有机相中 $c(\text{HCl})_{\text{O}}$ 增大, TBP 数量不够, 有机相再次分为两层。但此种解释已很难说明表 1 和 2 中各种数据的变化趋势。要弄清楚这些变化趋势尚需采用更有效的测试手段进行更深入的研究。

2.2 稀释剂种类对第三相体积、电导率和水分含量的影响

2.2.1 无改性剂时的影响

固定有机相中萃取剂 N_{235} 的量为 20%(体积分数), 稀释剂为正十二烷或磺化煤油, 变动水相起始酸度 $c(\text{HCl})_{\text{init}}$ (具体数据与表 1 和 2 一致), 测定第三相的体

积 V_3 , 电导率 γ_{O} 及水分含量 $w(\text{H}_2\text{O})$, 结果如图 1 所示。

从图 1 看出: 正十二烷为稀释剂时, 其第三相的体积小于磺化煤油为稀释剂时第三相的体积, 且都随 $c(\text{HCl})_{\text{init}}$ 的增高而缓慢变小; 第三相的电导率都不随 $c(\text{HCl})_{\text{init}}$ 变化而变化, 但稀释剂为 $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ 时, 第三相的 γ_{O} 值均高于磺化煤油为稀释剂时的 γ_{O} 值; 第三相中水分含量均随 $c(\text{HCl})_{\text{init}}$ 的增高而增大, 但磺化煤油为稀释剂时, 水分含量变化幅度较大。

2.2.2 加改性剂后的影响

固定有机相的组成含 20% N_{235} 及 30% TBP, 改变稀释剂和变动 $c(\text{HCl})_{\text{init}}$ 的萃取结果表明: 改性剂 TBP 可使两种稀释剂的萃取体系在 $c(\text{HCl})_{\text{init}}$ 不太高时不出现第三相。但 $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ 作稀释剂时, $c(\text{HCl})_{\text{init}} \geq 6.051 \text{ mol/L}$; 磺化煤油作稀释剂时, $c(\text{HCl})_{\text{init}} \geq 7.945 \text{ mol/L}$, 两种体系仍然再次出现第三相。此外, 有机相的电导率与无改性剂时不同, 它随 $c(\text{HCl})_{\text{init}}$ 的增高而增高, 在出现第三相时, 这种含 TBP 的第三相的电导率则大幅度增高(见图 2)。

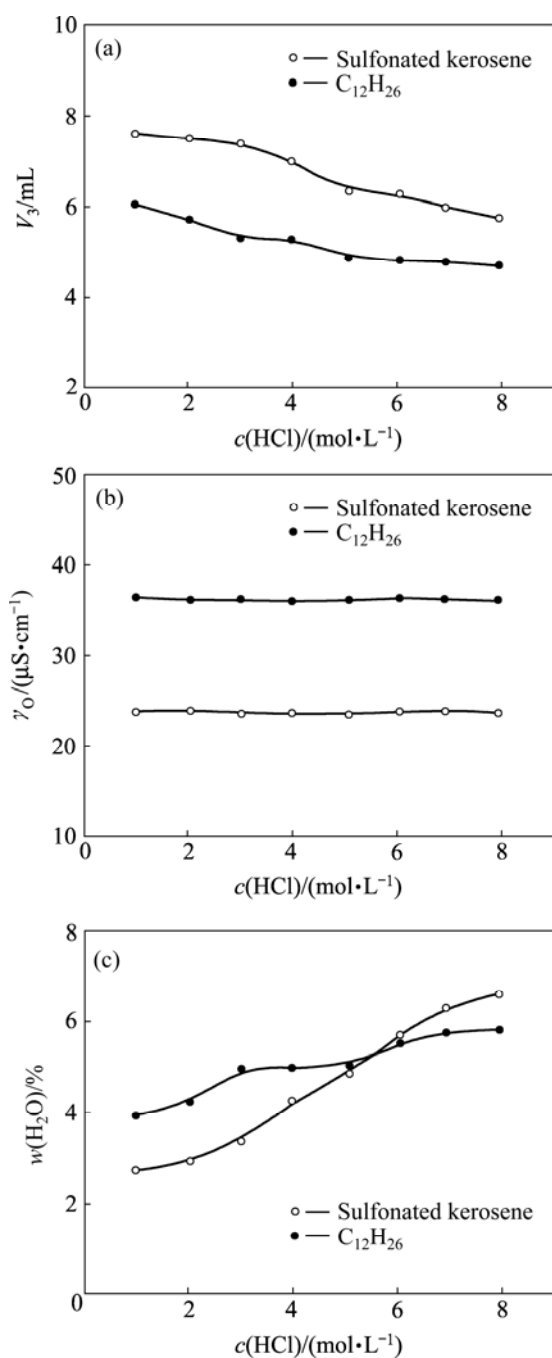


图 1 稀释剂对第三相体积、电导率及水分含量的影响

Fig.1 Effect of diluent on volume(a), conductivity(b) and water content(c) of third phase

2.3 稀释剂种类对有机相萃 Pt 容量的影响

取一份 10 mL 的有机相, 其组成为 20% N_{235} -20% TBP-60% 稀释剂, 对若干份 10 mL 的水相进行逐级萃取。水相的 $c(\text{HCl})_{\text{init}}$ 均恒定为 1 mol/L, Pt 浓度均为 0.995 g/L。第一份萃取完毕分层之后, 测定有机相的电导率, 再用此份有机相萃取第二份水相, 依次类推。分析各级萃残液的 $c(\text{HCl})$ 及 $c(\text{Pt})$, 差减法计算各级对 HCl 萃取率及其在有机相浓度的变化。

2.3.1 盐酸萃取率及在有机相中浓度与萃取级数的关系

逐级萃取过程中 HCl 的萃取率及在有机相中的浓度变化与萃取级数的关系如图 3 所示。

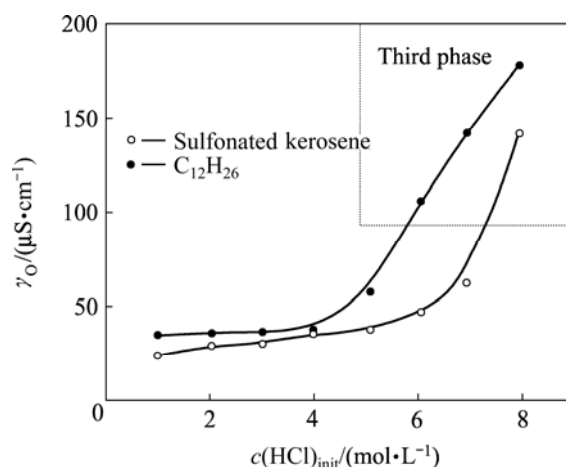


图 2 稀释剂及盐酸浓度对有机相或第三相电导率的影响

Fig.2 Effect of diluent and HCl concentration on conductivity of organic and third phase

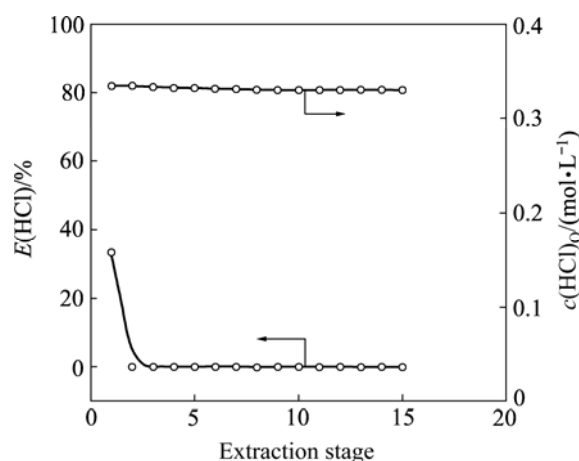
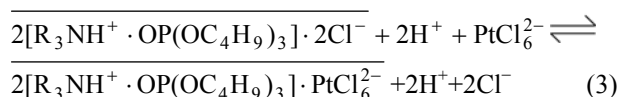
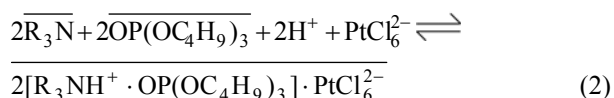
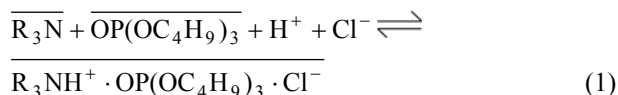


图 3 盐酸萃取率及在有机相中浓度与萃取级数的关系

Fig.3 Relationship among HCl extraction rate and its concentration in organic phase and extraction stage (Diluent is $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$)

从图 3 看出, 在稀释剂为 $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ 的第一级萃取中, HCl 的萃取率为 33.4%, 有机相中 HCl 浓度为 0.334 mol/L。其后各级中, HCl 的萃取率均低于零, 约为 -0.04%, 即萃残液的 HCl 浓度略高于萃取前的 HCl 浓度。这种现象的产生是因为实验方法中是首先将 H_2PtCl_6 储备液在小烧杯中蒸发至近干, 然后用 10 mL 1.000 2 mol/L 的盐酸标准液溶解作为待萃液, 而在萃取反应中仅只是 H_2PtCl_6 中的配阴离子 PtCl_6^{2-} 进入有机相中, 有机相中的两个 Cl^- 被交换入水相, 因此, 从萃残液滴定出的 HCl 浓度均略高于盐酸标准液的酸度。萃取反应式分别如下^[13]:



在上式中,物种上的横线表示在有机相中。在第一级萃取时,式(1)和(2)均同时进行,而在第二级及其后各级的萃取中只有式(3)在进行。这就是说第一级萃取后,有机相形成了一种具有微弱电导率的液态阴离子交换剂,其后发生的萃取反应是一种 PtCl_6^{2-} 配离子由于面电荷密度低而更容易进入有机相的阴离子交换反应。

2.3.2 不同稀释剂时 Pt 萃取率及其在有机相中浓度与萃取级数的关系

逐级萃取过程中, Pt 萃取率及其在有机相中浓度与萃取级数的关系如图 4 所示。

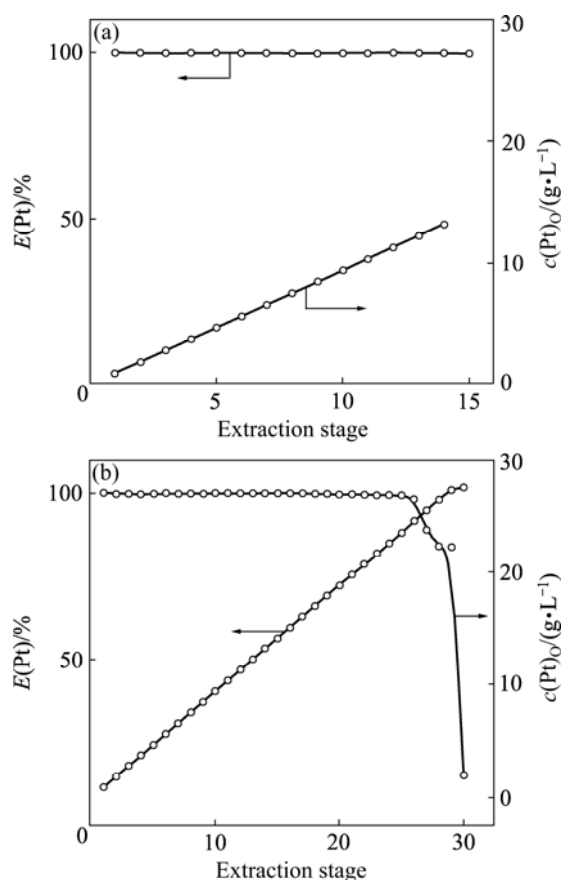


图 4 Pt 萃取率及在有机相中浓度与萃取级数关系
Fig.4 Relationship among Pt extraction rate and its concentration in organic phases and extraction stage: (a) $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$; (b) Sulfonated kerosene

由图 4 可看出,对于正十二烷作稀释剂时,萃取进行到第 15 级时,有机相出现第三相。此前第 14 级的萃取有机相中 Pt 浓度达到 13.209 g/L;磺化煤油作稀释剂时,萃取可进行到第 29 级均不出现第三相。在第 25 级时, Pt 的萃取率仍保持大于 99%,有机相中的 Pt 浓度达 23.72 g/L,其后 Pt 萃取率迅速下降,第 29 级时 Pt 的萃取率仅为 15.2%。

2.3.3 有机相电导率与萃取级数的关系

萃铂有机相的电导率与萃取级数关系如图 5 所示。由图 5 可看出,有机相的电导率随萃取级数的增加而逐渐降低,也就是说,随着有机相中 PtCl_6^{2-} 配离子浓度的升高,电导率降低。这种现象的产生是因为一个 PtCl_6^{2-} 配离子进入有机相要换下两个 Cl^- ,而 PtCl_6^{2-} 在有机相中比 Cl^- 的迁移速度更小所致。此外,图 5 还表明,以正十二烷为稀释剂的有机相的电导率低于磺化煤油作稀释剂的有机相的电导率,其原因可能是前者分子的碳链更长,黏度较高,阻碍了负载电荷离子的自由运动。

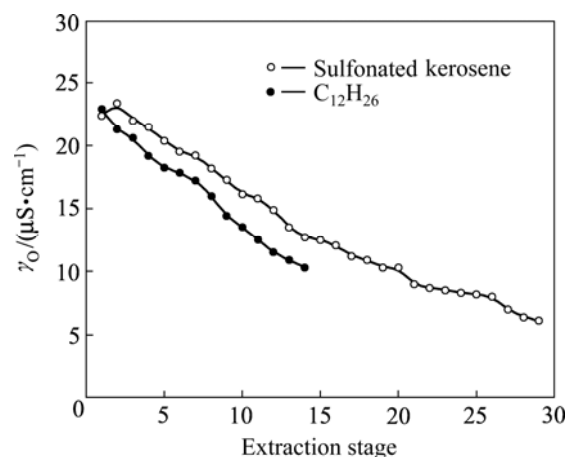


图 5 有机相的电导率与萃取级数的关系

Fig.5 Relationship between conductivity of organic phase and extraction stage

3 结论

1) 用叔胺 N_{235} 从盐酸介质中萃取 H_2PtCl_6 时,若有机相中不含改性剂,则在 $c(\text{HCl})_{\text{init}}$ 为 0.993~7.945 mol/L 的实验范围内均出现第三相。随着第三相中 HCl 浓度的增高,第三相的体积不断减小,水含量逐渐增加,电导率则基本恒定,而其中物质量的比值 $Z>2$,这些现象表明第三相的组成结构很复杂,需要进一步深入研究。

2) 若在有机相中加入 30% TBP 后, $c(\text{HCl})_{\text{init}} \leq 5.078 \text{ mol/L}$ 的萃取实验均不出现第三相, 但 $c(\text{HCl})_{\text{init}} \geq 6.051 \text{ mol/L}$ 的实验仍然出现第三相, 这种第三相比与 TBP 时萃取体系出现的第三相相比, 其体积、电导率和水分含量均增大。

3) 无论有机相中有无改性剂 TBP, 无论 $c(\text{HCl})_{\text{init}}$ 高或低, 叔胺均能高效率萃取 H_2PtCl_6 , 且一级萃取率大于 99%。

4) 稀释剂的种类影响第三相的体积、电导率和水分含量, 但不影响对 Pt 的萃取率。

5) 对于含改性剂的有机相, 稀释剂的种类还显著影响 Pt 的萃取容量。以 $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ 为稀释剂时, 有机相中 Pt 浓度高于 13.21 g/L 时即出现第三相; 以碘化煤油为稀释剂时, 有机相中 Pt 浓度可以高达 23.72 g/L , 但不出现第三相。

REFERENCES

- [1] TATSUNO S, YUKO H. 溶剂萃取化学[M]. 滕 藤, 译. 北京: 原子能出版社, 1981: 365–368.
TATSUNO S, YUKO H. Solvent extraction chemistry[M]. TENG Teng, transl. Beijing: Atomic Energy Press, 1981: 365–368.
- [2] 卢宜源, 宾万达. 贵金属冶金学[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2004: 386–390.
LU Yi-yuan, BIN Wan-da. Precious metallurgy[M]. Changsha: Central South University Press, 2004: 386–390.
- [3] 余建民. 贵金属萃取化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 167–168.
YU Jian-ming. Solvent extraction chemistry of precious metals[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 167–168.
- [4] 程 飞, 古国榜, 张振民, 张树峰, 李勇智, 张金勇. 溶剂萃取分离金川料液中的金铂钨[J]. 中国有色金属学报, 1996, 6(2): 32–35.
CHENG Fei, GU Guo-bang, ZHANG Zhen-min, ZHANG Shu-feng, LI Yong-zhi, ZHANG Jin-yong. Separation of Au, Pd, Pt by solvent extraction[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1996, 6(2): 32–35.
- [5] 闫文飞, 马 刚, 翁诗甫, 严纯华, 周维金, 高宏成, 李维红, 吴瑾光, 徐光宪, 陈 景, 黄 昆, 余建民, 崔 宁. 表面活性剂从碱性氰化液中萃取金的机理研究: 第三相的产生[J]. 北京大学学报: 自然科学版, 2000, 36(4): 461–466.
YAN Wen-fei, MA Gang, WENG Shi-fu, YAN Chun-hua, ZHOU Wei-jin, GAO Hong-cheng, LI Wen-hong, WU Jin-guang, XU Guang-xian, CHEN Jing, HUANG Kun, YU Jian-min, CUI Ning. Mechanism of gold solvent extraction from alkaline cyanide solution by surfactant: The generation of the third phase[J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis, 2000, 36(4): 461–466.
- [6] KEDARI C S, COLL T, FORTUNY A. Third phase formation in the solvent extraction system Ir(IV)-cyanex 923[J]. Solvent Extraction and Ion Exchange, 2005, 23: 545–559.
- [7] FU X, HU X, CUI W, WANG D, FU X. Three-phase extraction study I: Tri-butyl phosphate-kerosene/ H_2SO_4 - H_2O extraction system. Colloids and surfaces[J]. Physicochemical and Engineering Aspects, 1999, 152(3): 335–343.
- [8] FU X, SHI J, ZHU Y, HU Z. Study on the three-phase extraction system of TBP-kerosene/ H_3PO_4 - H_2O [J]. Solvent Extraction and Ion Exchange, 2002, 20(2): 241–250.
- [9] VIDYALAKSHMI V, SUBRAMANIAN M S, SRINIVASAN T G, RAO P P V. Effect of extractant structure on third phase formation in the extraction of uranium and nitric acid by N,N-dialkyl amides[J]. Solvent Extraction and Ion Exchange, 2001, 19(1): 37–49.
- [10] 胡景忻, 丛晓红, 卢 瑛, 孔令琴, 徐向荣. TBP 萃取 $\text{U}(\text{NO}_3)_3$ 和 HNO_3 的平衡研究 I: 第三相的形成[J]. 核化学与放射化学, 1999, 21(2): 65–74.
HU Jing-xi, CONG Xiao-hong, LU Ying, KONG Ling-qin, XU Xiang-rong. Studies on the extraction equilibrium of $\text{U}(\text{NO}_3)_3$ and HNO_3 : I: Formation of HNO_3 with TBP the third phase[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 1999, 21(2): 65–74.
- [11] 刘金晨, 刘志平, 陈 键, 陆九芳. TRPO-稀释剂萃取硝酸过程中三相形成机理的研究[J]. 核化学与放射化学, 1998, 20(1): 36–41.
LIU Jin-chen, LIU Zhi-ping, CHEN Jian, LU Jiu-fang. Study on the mechanism of third phase formation in nitric acid extraction by TRPO[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 1998, 20(1): 36–41.
- [12] FU X, LIU H, CHEN H, HU Z, WANG D. Three-Phase extraction study of the TOA-alkane/ $\text{HCl}(\text{Zn}^{2+}$ or $\text{Fe}^{3+})$ system[J]. Solvent Extraction and Ion Exchange, 1999, 17(5): 1281–1293.
- [13] 朱 屯. 萃取与离子交换[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005: 324–328.
ZHU Tun. Extraction and ion exchange[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2005: 324–328.
- [14] 谢琦莹, 陈 景, 杨项军, 王 宇. N_{235} 萃取 HCl 体系中 TBP 消除第三相的作用机理[J]. 无机化学学报, 2007, 23(1): 57–62.
XIE Qi-ying, CHEN Jing, YANG Xiang-jun, WANG Yu. Mechanism of third-phase elimination by TBP in N_{235} /HCl solvent extraction system[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2007, 23(1): 57–62.
- [15] 刘会洲. 微乳相萃取技术及应用[M]. 北京: 科学出版社, 2005: 187–188.
LIU Hui-zhou. Technique and application of emulsion phase extraction[M]. Beijing: Science Press, 2005: 187–188.

(编辑 李艳红)