

萃取体系反向胶束和W/O微乳液的形成

沈兴海^① 王文清 高宏成

(北京大学技术物理系, 100871)

本文评述了国内外学者在萃取体系反向胶束和微乳液领域的研究成果。探讨了胶类萃取和协同萃取体系中反向胶束的形成对萃取分配比的影响, 以及某些萃取体系第三相与 Winsor II 微乳液的关系, 并从形成反向胶束或微乳液的角度对萃取规律作了概括。

关键词 反向胶束 微乳液 萃取 协同萃取

在进行金属离子液-液萃取机理研究时, 目前一般采用斜率分析法, 并运用配位化学的一些基本概念来确定萃合物的组成和结构。这种研究方法通常假定萃取剂在萃取有机相中以单分子状态存在。但事实上, 很多萃取剂具有与典型的表面活性剂类似的结构特征: 既含亲水性的极性头部分, 又含有疏水性的碳氢链部分。表面活性剂的三种典型的类型是: 阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂和非离子表面活性剂, 而萃取剂中的 P204 或 P507 的锂、钠、钾、铵盐, N263, TBP 分别与上述三类表面活性剂相应。因此, 进行萃取机理研究时不能不考虑这些萃取剂在萃取有机相中的聚集现象。事实上, 表面活性较强的萃取剂分子可以在萃取有机相中形成反向胶束。有些萃取剂分子本身没有很强的表面活性(如 P204), 但经皂化或与被萃离子络合后, 表面活性大大增强, 也可形成反向胶束。反向胶束结构中, 亲水性的极性头聚集在一起, 形成胶束内核, 而疏水性的碳氢链伸向有机溶剂。通常, 反向胶束的聚集数不超过 $10^{[1]}$ 。但由于萃取体系中水相的存在, 萃取剂的极性头首先被水溶剂化, 形成溶胀胶束, 从而使聚集数明显增大。如果萃取有机相中, 另存在一定数量的中等链长的醇类, 那么醇也将参与反向胶束的形成。此时, 水分子除了与极性头作用以外, 还可进一步以自由水状态存在于内核中, 这时便形成了 W/O(油包水)型微乳液。在这样的结构中, 被萃离子显然不仅仅与萃取剂简单配位, 而是存在更复杂的作用方式。因此, 对相当一部分萃取体系, 只有从形成反向胶束和微乳液的观点出发, 才能更本质地了解萃取过程。

1 国内外工作进展评述

萃取剂的聚集现象在 60 年代就已发现^[2], 但对萃取体系反向胶束和微乳液的系统研究则始于 70 年代末。其中酸性萃取剂最有可能在萃取有机相中形成反向胶束。如 van Dalen 等^[3]发现: HDNNS(二壬基萘磺酸)萃取 ^{22}Na 、 ^{51}Cr 、 ^{54}Mn 、 ^{60}Co 、 ^{137}Cs 、 ^{147}Pm 、 ^{181}Hf 等放射性同位素时, 萃取有机相中均形成反向胶束。Osseo-Asare^[4]则按准相模型, 从理论上探讨了 HDNNS 形

① 通讯联系人

成反向胶束时对萃取过程的影响。Neuman 等^[5,6]在用 P204 萃取 Ca^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 等离子时发现了反向胶束的存在。最近的一项工作表明^[7], P204 萃取 Ni^{2+} 时所形成的反向胶束呈棒状。吴瑾光等在萃取体系微乳液研究领域作出了开创性的工作。他们最早发现, 萃取剂 P204 (1 mol/L)-仲辛醇(15%)-煤油或 P204(1 mol/L)-TBP(15%)-煤油中加入 NaOH 水溶液或浓氨水进行皂化时可形成稳定透明的微乳体系, 而上述体系萃取金属离子或稀土离子的过程则伴随着微乳液的破乳, 即有机相中大量的水返回水相^[8]。此外还发现, P204、P507、环烷酸的锂、钠、钾、铵盐与醇、油、水在一定组成比时均形成微乳液^[9-11]。最近的一项工作中, 他们又发现了环烷酸钠、环烷酸铕-仲辛醇-正庚烷-水体系中, 环烷酸钠和环烷酸铕混合存在于相同的微乳颗粒中^[15]。本文作者则用滴定量热法、正电子湮没技术及电导率测定等多种实验手段对上述微乳液的形成、结构、性质进行了系统的研究^[16-21]。

上述酸性萃取剂经皂化或与金属离子络合后均形成阴离子表面活性剂。具有较强表面活性的铵盐萃取剂则属阳离子表面活性剂。高宏成等^[22]在研究胺类萃取过程中有机相含水量的变化时发现:N263-仲辛醇-煤油-水可形成微乳液, 但该微乳液的最大含水量较 P204 或 P507 皂化盐的微乳液要小很多, 该体系萃取稀土离子的过程中, 首先形成微乳液, 但当达到饱和萃取时, 微乳液破乳, 水返回水相。

TBP 是中性萃取剂, 滴定量热实验结果表明, TBP 的煤油溶液中不存在反向胶束^[16]。但 Osseo-Asare^[23]在分析 TBP 萃取盐酸的实验数据时发现, 有机相含水量和粘度的变化只能用反向胶束模型来解释。Osseo-Asare 还对 TBP 萃取体系中形成反向胶束的可能性进行了详细的分析^[24]。但目前文献中还没有报道过 TBP 反向胶束的实验数据。

除了上述三类萃取剂外, 酯合萃取剂也有可能形成反向胶束或微乳液。如 Furré 等^[25]在用 RHO_x[7-(1-乙烯基-3,3,5,5-四甲基乙基)-8-喹啉]萃取 Ga(Ⅲ)时发现, 当有机相中加入一定量的醇和长链羧酸盐后, 萃取能力显著提高, 其原因是有机相中形成了以羧酸盐为表面活性剂、醇为助表面活性剂的微乳液, 萃取剂 RHO_x 被部分吸附于微乳颗粒界面而参与了微乳液的形成。

为搞清反向胶束和微乳液萃取金属离子的机理, 有作者用典型的 Winsor I 型微乳液(W/O型微乳液与过剩水相的平衡体系)进行模拟研究。Vijayalakshmi 等^[26,27]研究了 AOT(丁二酸-二-2-乙基己基酯磺酸钠)-异辛醇-水组成的 Winsor I 型微乳液对 Cu^{2+} 的萃取, 发现 Cu^{2+} 和 AOT 解离下来的 Na^+ 均与 AOT 阴离子具有静电作用, 如用 Poisson-Boltzmann 方程, 则可导出离子在微乳颗粒界面的吸附公式, 由此算出的萃取分配比与实验值十分吻合。Ovejero-Escudero 等^[28]则是以 SDS(十二烷基硫酸钠)-正戊醇-正癸烷-水微乳液萃取 Ni^{2+} , 也发现 Ni^{2+} 、 Na^+ 与 SDS 阴离子存在静电作用。由此推知, 由 P204、P507 的皂化盐形成的微乳颗粒内部也存在静电场。P507(K)的微乳液在含水量达一定值后出现渗漏现象^[19], 根据作者提出的阳离子导电机理^[19,29]知, 水内核有大量的自由阳离子(K^+)存在。但接近内界面的 K^+ 则受 P507 阴离子较强的吸引。可见, 从颗粒内界面到水内核中心存在由强到弱的电场分布。

总之, 萃取体系反向胶束和微乳液的研究对萃取化学的发展产生了深远的影响。同时, 对微乳液理论研究也起到了促进作用。

2 胺类萃取剂反向胶束的形成对萃取分配比的影响

反向胶束和微乳液的形成对萃取过程究竟有什么影响? Osseo-Asare^[30]曾从理论上探讨

了酸性萃取剂 HA 形成反向胶束时对萃取分配比的影响，并建立了数学模型。结果表明，如果萃取络合物 MAz (M⁺是被萃金属离子) 与反向胶束存在强烈相互作用，那么有机相中的单体 HA 分子将作为相迁移剂与 M⁺形成 MAz 后穿过油水界面而进入有机相，并溶解在反向胶束中。此时 lgD-lgC_s (D 是萃取分配比, C_s 是形成反向胶束的萃取剂浓度) 的斜率恒等于 1。

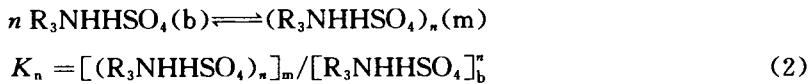
其实，只要反向胶束与萃合物产生较强作用，其它一些萃取剂的情形是类似的。这里，我们以三正辛胺(R₃N)在酸性条件下(以 H₂SO₄为例)萃取 UO₂²⁺为模型来探讨反向胶束的形成对萃取分配比的影响。

当 pH < 1.3 时，R₃N 以 R₃NHHSO₄ 形式存在。假设它在有机相聚集成反向胶束 (R₃NHHSO₄)_n, n 为聚集数。有机相体积 V_o = V_s + V_m, V_s 为有机体相(bulk organic phase)的体积, V_m 为反向胶束准相的体积。令 V_s 为 R₃NHHSO₄ 的摩尔体积, C_s 是成束的 R₃NHHSO₄ 浓度，则

$$V_m = V_s C_s V_o, \quad V_s = V_o (1 - V_s C_s) \quad (1)$$

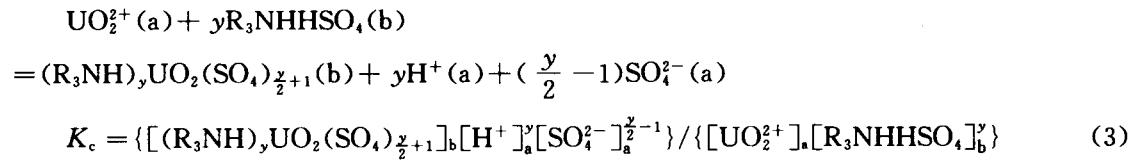
整个萃取过程可分成三步：

(1) R₃NHHSO₄ 在有机相中聚集成反向胶束：



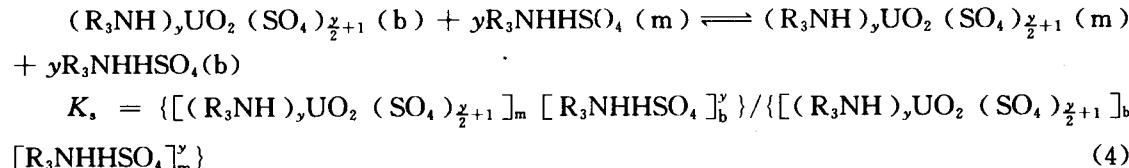
式中 K_n 是胶束聚集常数。b、m 分别代表有机体相和反向胶束准相。

(2) UO₂²⁺ 与 R₃NHHSO₄ 络合生成缔合物：



式中 K_c 为络合常数，a 代表水相。

(3) 缔合物溶解于反向胶束准相中：



式中 K_s 为溶解常数。

反向胶束准相中单体浓度 [R₃NHHSO₄]_m = 1/V_s，如令

$$K'_s = \{[(R_3N \text{NH})_y UO_2 (\text{SO}_4)_{\frac{y}{2}+1}]_m [R_3N \text{NHHSO}_4]_b^y\} / \{[(R_3N \text{NH})_y UO_2 (\text{SO}_4)_{\frac{y}{2}+1}]_b\}$$

$$\text{则, } K'_s = K_s / V_s^y \quad (5)$$

在假定萃合物与反向胶束具有较强相互作用，即 K_s 或 K_{'s} 较大的前提下，由(1)–(5)可推导出萃取分配比的表达式^[31]：

$$D = [K_n K'_s V_s (n K_n)^{\frac{y}{n}} C_s] / \{[H^+]_a^y [SO_4^{2-}]_a^{\frac{y}{2}-1}\} \quad (6)$$

$$\text{或, } \lg D = \text{常数} + \lg C_s + y \text{pH} - (\frac{y}{2} - 1) \lg [SO_4^{2-}]_a \quad (7)$$

由式(7)知,如果固定水相pH值及 $[\text{SO}_4^{2-}]$,则 $\lg D - \lg C_s$ 的斜率恒等于1,这与实验结果^[32]一致,同时也从形成反向胶束的观点解释了斜率与萃合物中萃取剂分子数不符的矛盾。

3 协同萃取体系中反向胶束的形成对萃取分配比的影响。

如果酸性萃取剂HA可形成反向胶束,那么HA与中性萃取剂B组成的协同萃取体系的萃取过程必然与胶束的组成和性质密切相关。类似前文R₃N萃取体系的处理方法,仍可将萃取过程分成三步:(1)HA聚集成反向胶束,聚集数设为n,胶束聚集常数为K_n;(2)HA和B与被萃金属离子M^{x+}络合,存在三种方式:(a)HA与M^{x+}络合成MA_x,络合常数为K_{c1};(b)B与M^{x+}和配体L^{x-}络合成MLB_y,络合常数为K_{c2};(c)HA和B与M^{x+}形成协萃络合物MA_xB_y,络合常数为β_{xy};(3)MA_x和MA_xB_y在反向胶束中的溶解,溶解常数分别为K_{s1}和K_{s2}。在以下两种情形下,我们导出了分配比D与上述各常数之间的关系^[31]:

(1) 如果MA_x、MA_xB_y与反向胶束存在较强的相互作用,那么,

$$D - A = (K'_{c1}K'_{s1} + \beta K'_{s2})C_s(nK_n)^{\frac{1}{n}} / [\text{H}^+]_a^x \quad (8)$$

式中 $K'_{s1} = K_{s1}/V_s^x$; $K'_{s2} = K_{s2}/V_s^x$; $K'_{c1} = K_{c1}/(nK_n)^{x/n}$; $\beta = \beta_{xy}[B]_b/(nK_n)^{\frac{x}{n}}$; $A = K_{c2}[L^{x-}]_a[B]_b$ 。如令[L^{x-}]_a和[B]_b不变,则由式(8)可得

$$\lg(D - A) = \text{常数} + \lg C_s + x \cdot \text{pH} \quad (9)$$

可见,水相pH如恒定,那么 $\lg(D - A) - \lg C_s$ 的斜率恒等于1。这与非协同萃取体系的情形类似。

如果不存在中性萃取剂,即[B]_b=0,则A=0,β=0,K'_{s2}=0,而K'_{c1}、K'_{s1}不变,此时由式(8)可得

$$D' = K'_{c1}K'_{s1}C_s(nK_n)^{\frac{1}{n}} / [\text{H}^+]_a^x \quad (10)$$

由式(8)、(10)可得

$$D = D'[1 + (\beta K'_{s2}/K'_{c1}K'_{s1})] + A \quad (11)$$

式(11)说明:由于萃合物与反向胶束的强烈相互作用,协萃体系的分配比D明显大于单一萃取剂HA体系的分配比D'。由式(11)还可看到,反向胶束的聚集数n和聚集常数K_n不直接影响协萃分配比(β/K'_{c1} 抵消了 $(nK_n)^{\frac{x}{n}}$ 项),而协萃络合物MA_xB_y和萃合物MA_x在反向胶束中的溶解能力之比($K'_{s2}/K'_{s1} = K_{s2}/K_{s1}$)影响D值,比值越大,D值越大。这说明萃取剂B与反向胶束的作用越强,即越多的MA_xB_y溶于反向胶束,则D值越大。

(2) 如果MA_x、MA_xB_y与反向胶束无强烈作用,则可得

$$D - A = (K'_{c1} + \beta)C_s^{\frac{x}{n}} / [\text{H}^+]_a^x \quad (12)$$

或, $\lg(D - A) = \text{常数} + \frac{x}{n}\lg C_s + x \cdot \text{pH}$ (13)

由式(13)知,如保持pH值不变, $\lg(D - A) - \lg C_s$ 成线性关系,斜率为 $\frac{x}{n}$ 。在这种情形下,协

同萃取体系的分配比 D 之所以比 HA 单独萃取时的分配比大, 其重要的原因就是 B 的存在部分地破坏了反向胶束, 而使 n 值降低。此外, B 与 M^{x+} 的络合能力越强(K_{∞} 和 A 值越大), 协萃络合常数 β_{xy} 越大(β 也越大) 均使萃取分配比 D 也越大。

4 某些萃取体系第三相的形成与 Winsor III 微乳液的关系

前文已指出, 萃取有机相中, TBP 有可能形成反向胶束或微乳液。因此, TBP 萃取体系的某些现象, 可从形成反向胶束或微乳液的角度来考虑。在一定的实验条件下, TBP-稀释剂-水-酸萃取体系会形成三相, 最下层为水相, 中层为重有机相, 最上层为轻有机相^[24]。Sagert 和 Quinn^[3] 在研究 TBP-十二烷-H₂SO₄-H₂O 萃取体系时发现, H₂SO₄ 浓度较高时, 形成三相。其中上层有机相主要是十二烷和少量的 TBP, 中间层为 TBP 和 H₂SO₄ 的复合物, 下层为浓 H₂SO₄ 水溶液。如十二烷中含 50% 体积的 TBP, 则在 H₂SO₄ 浓度较低时, 第三相和水相之间的界面张力很大, 而第三相和十二烷之间的界面张力则很低; 当 H₂SO₄ 浓度很大时, 出现相反的情形。以上界面张力的变化在表面活性剂-油-水体系形成 Winsor III 微乳液时可观察到^[34]。Winsor III 微乳液是三相共存体系, 上层为油和少量表面活性剂, 中间层为大部分表面活性剂和油, 下层为水相。中间层通常称为中间相或表面活性剂相, 其结构不同于单相微乳液(也称 Winsor IV 微乳液), 即不存在微乳颗粒, 而是形成双连续结构。以上事实说明, 第三相出现时的 TBP 萃取体系实际上就是 Winsor III 微乳液。明确了这一点后, 就可以从 Winsor III 微乳液的形成规律^[35] 来避免萃取体系第三相的形成。

胺盐萃取过程中也经常因条件控制不当而出现第三相^[36]。由于胺盐和季铵盐萃取体系经常形成微乳液, 因此第三相出现时实际就是形成 Winsor III 微乳液。为避免第三相的出现, N263 等萃取分离稀土时, 通常在有机相中添加辛醇、TBP、MIBK 等。这些添加剂实际上起到了改变微乳液形成条件的作用, 使其处在两相共存区域, 即形成 Winsor I 微乳液。叔胺的盐酸盐并不生成第三相, 当萃取了 UO₂Cl₂ 后, 随有机相中 (R₃NH)₂UO₂Cl₄ 浓度的增加, 出现第三相; 当接近饱和萃取时, 有机相中的 R₃NHCl 几乎全部生成 (R₃NH)₂UO₂Cl₄, 此时第三相也趋消失^[36]。如果从形成微乳液的角度分析, 那么, UO₂Cl₂ 被萃取的过程中, 一方面萃取剂的表面活性有变化, 另一方面水相的盐浓度不断减小, 这两个因素均能使微乳液所处相区改变。接近饱和萃取时, 第三相的消失是由于 Winsor III 微乳液超过了最佳盐浓度范围的缘故。

5 结论

不同萃取剂形成的反向胶束和微乳液对萃取过程的影响机理是不同的。根据现有文献及前文的分析, 可得出以下结论:

(1) 具有较强表面活性的阴离子型萃取剂(如 P204、P507 的皂化盐)对金属离子的萃取, 主要是由于微乳颗粒内核存在静电场, 从而对金属离子具有吸引作用。水内核的存在, 也使较多的金属离子能够溶解在其中而进入有机相。

(2) 某些酸性萃取剂本身不具有很强的表面活性, 但与金属离子络合以后, 则可形成反向胶束。如果反向胶束的形成常数很大, 那么萃取金属离子的过程实际上就是金属离子不断与萃取剂络合而进入反向胶束的过程, 反向胶束的聚集数随之不断增大。同时, 由于反向胶束内部存在一定量的水, 部分金属离子也可以自由状态存在于有机相; 如果反向胶束的形成常数较小, 那么萃取能力主要取决于有机相中萃取剂单体的浓度, 即反向胶束的形成有碍于萃取分配。

比的提高。因此，任何破坏反向胶束的添加剂均可使分配比增大。

(3)某些酸性萃取剂(HA)和中性萃取剂(B)组成的协同萃取体系中,HA与被萃金属离子络合后可形成反向胶束。如胶束形成常数很大,那么B参与胶束形成的能力越强,则萃取分配比越大;如果形成常数较小,那么B对胶束的破坏作用越大,萃取分配比越大。

(4)某些叔胺萃取剂,在较强的酸性条件下可形成具有一定表面活性的盐。某些季铵盐萃取剂则具有较强的表面活性。这些体系的萃取规律也可以从形成反向胶束或微乳液的角度来解释。反向胶束或微乳液对萃取分配比的影响规律有待进一步研究,但很有可能与(2)中所述的酸性萃取剂的情形类似。

(5)如萃取剂具有很强的表面活性,那么形成萃取第三相时,实际上就是形成了Winsor II微乳液。此时可按微乳液相变规律来消除第三相的干扰。如改变盐浓度或加入添加剂,可使Winsor II微乳液转变成Winsor I微乳液,即转变成两相萃取体系。

参 考 文 献

- 1 赵国玺. 表面活性剂物理化学. 北京: 北京大学出版社, 1984. 199.
- 2 Marcus Y, Kertes A S. Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes. New York: Wiley-Interscience, 1969. 1037.
- 3 van Dalen A, Wijkstra J, Gerritsma K W. Liquid-Liquid Extraction of Complexed Metal Ions by Inclusion in Dinonyl Naphthalene Sulphonic Acid Micelles. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1978. 40:875.
- 4 Osseo-Asare K. Enhanced Solvent Extraction with Water-in-Oil Microemulsions. *Separation Science and Technology*, 1988. 23(12 & 13): 1269.
- 5 Gaonkar A G, Garver T M, Jr, Neuman R D. ¹H-NMR Spectroscopic Investigation of Reversed Micellization in Metal/Organophosphorous Surfactant System. *Colloids and Surfaces*, 1988. 30:265.
- 6 Neuman R D, Zhou N, Wu J G, et al. Model for Aggregation of Metal-Extractant Complexes in Solvent Extraction Systems. Report in Chemistry Department at Peking University, Unpublished. 1990.
- 7 Neuman R D, Park S J. Characterization of Association Microstructures in Hydrometallurgical Nickel Extraction by Di(2-Ethyhexyl) Phosphonic Acid. *J. Colloid and Interface Science*, 1992. 152(1): 41.
- 8 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. *高等学校化学学报*, 1980. 1(2): 14.
- 9 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. *中国科学*, 1981. 1: 52.
- 10 吴瑾光, 高宏成, 陈滇, 等. 二-(2-乙基己基)磷酸萃取剂皂化过程中微乳状液的形成条件与相区变化. *化学学报*, 1982. 40(1): 13.
- 11 吴瑾光, 黎乐民, 高宏成, 等. 离子水化过程的核磁共振研究. *中国科学(B辑)*, 1982. 9: 793.
- 12 吴瑾光, 许振华, 施鼐, 等. 形成微乳状液的萃取有机相结构的福里埃红外光谱研究. *高等学校化学学报*, 1983. 4(6): 751.
- 13 吴瑾光, 施鼐, 高宏成, 等. 萃取剂阴离子水化过程的福里埃变换红外光谱研究. *中国科学(B辑)*, 1983. 12: 1071.
- 14 吴瑾光, 高宏成, 陈滇, 等. 离子水化过程的核磁共振研究. *高等学校化学学报*, 1983. 4(5): 605.
- 15 廖华. 含金属离子反胶团和微乳状液的研究(I)、粘液酸及其盐类结构和光谱的研究(II)、有机配体稀土络合物荧光材料的研究(III)[博士学位论文]. 北京: 北京大学化学系, 1992.
- 16 沈兴海, 高宏成. 萃取过程的量热研究(I)——有机相反向胶束的形成及对萃取的影响. *高等学校化学学报*, 1990. 11(12): 1410.
- 17 沈兴海, 高宏成. 萃取过程的量热研究(I)——微乳状液形成的滴水量热曲线. *化学学报*, 1991. 49: 656.
- 18 沈兴海, 王文清, 王爽, 等. P507(K)-醇-正庚烷-水四组分微乳液的渗透现象1. 渗透指数规律研究. *铀矿冶*, 1993. 12(1): 21.
- 19 沈兴海, 王文清, 王爽, 等. P507(K)-醇-正庚烷-水四组分微乳液的渗透现象2. 导电机理的研究. *铀矿冶*, 1993. 12(2): 88.

- 20 沈兴海,王文清,高宏成.稀释法求微乳液的结构参数.北京大学学报(自然科学版),1994. 30(2):147.
- 21 沈兴海,王文清,王爽,等.2-乙基己基2-乙基己基膦酸钾-醇-正庚烷-水四组分微乳液的结构参数.物理化学学报,1994. 10(7):1.
- 22 高宏成,吴瑾光,吴佩强.胺类萃取过程中有机相含水量的变化.北京大学学报(自然科学版),1990. 26(4):461.
- 23 Osseo-Asare K. Volume Changes and Distribution of HCl and H₂O in the Tri-n-Butyl Phosphate-H₂O-HCl Liquid-Liquid System: A Reversed Micellar Phenomenological Model. *Colloids and Surfaces*, 1990. 50:373.
- 24 Osseo-Asare K. Aggregation, Reversed Micelles, and Microemulsions in Liquid-Liquid Extraction; the Tri-n-Butyl Phosphate-Diluent-Water-Electrolyte System. *Advances in Colloid and Interface Science*, 1991. 37:123.
- 25 Furré P, Bauer D, Lemerle J. Microemulsions in the Extraction of Gallium with 7-(1-Ethenyl-3,3,5,5-tetramethylhexyl)-8-quinolinol from Aluminate Solutions. *Anal. Chem.*, 1983. 55:662.
- 26 Vijayalakshmi C S, Annapragada A V, Gulari E. Equilibrium Extraction and Concentration of Multivalent Metal Ion Solutions by Using Winsor I Microemulsions. *Separation Science and Technology*, 1990. 25(6): 711.
- 27 Vijayalakshmi C S, Gulari E. An Improved Model for the Extraction of Multivalent Metals in Winsor I Microemulsion Systems. *Separation Science and Technology*, 1991. 26(2): 291.
- 28 Ovejero-Escudero F J, Angelino H, Casamatta G. Microemulsions as Adaptive Solvents for Hydrometallurgical Purposes: A Preliminary Report. *J. Dispersion Science and Technology*, 1987. 8(1): 89.
- 29 沈兴海,王文清,顾国兴.W/O型微乳液活化能和导电机理研究.高等学校化学学报,1993. 14(5):717.
- 30 Osseo-Asare K. Liquid-Liquid Distribution in Reversed Micellar Systems. *Colloids and Surfaces*, 1988. 29:403.
- 31 沈兴海.微乳液的结构、性质及其在萃取化学和三次采油中的应用[博士学位论文].北京:北京大学技术物理系,1993.
- 32 陈建海,王文清.三正辛胺对硫酸铀酰的萃取机理.铀矿冶,1984. 3(4):30.
- 33 Sagert N H, Quinn M J. Surface Properties of the Tributylphosphate-Dodecane-Water-Sulfuric Acid System. *J. Colloid and Interface Science*, 1987. 115(1):283.
- 34 Fleming P D, Vinatieri J E. The Role of Critical Phenomena in Oil Recovery Systems Employing Surfactant. *J. Colloid and Interface Science*, 1981. 81(2):319.
- 35 Bourrel M, Schechter R S. Microemulsions and Related Systems. New York: Marcel Dekker, Inc., 1988. 207.
- 36 徐光亮,王文清,吴瑾光,等.萃取化学原理.上海:上海科技出版社,1984. 136.

(收稿日期 1993年10月22日)

FORMATION OF REVERSED MICELLES AND W/O MICROEMULSIONS IN EXTRACTION SYSTEMS

Shen Xinghai Wang Wenqing Gao Hongcheng

(Department of Technical Physics, Peking University, Beijing 100871)

(Received Oct. 22, 1993)

ABSTRACT

Studies on reversed micelles and microemulsions in Extraction systems were reviewed. The influence of the formation of reversed micelles on distribution ratio was analysed in the system with amine extractant and in the synergism system of acid and neutral extractants. The occurring of third phases in some extraction systems was explained in terms of the formation of Winsor II microemulsion. Finally, some conclusions based on the analysis in this paper and on the results in the concerning literatures were presented.

Keywords Reversed micella Microemulsion Extraction Synergistic extraction