

## TBP-Pd(II)-HCl 萃取体系微乳的生成及溶液聚集态的谱学研究

黄 昆<sup>1</sup>, 齐 剑<sup>1</sup>, 刘学新<sup>2</sup>, 刘玉峰<sup>1</sup>, 李维红<sup>1</sup>, 杨展澜<sup>1</sup>, 翁诗甫<sup>1</sup>, 徐怡庄<sup>1</sup>, 吴瑾光<sup>1\*</sup>

1. 北京大学化学与分子工程学院, 稀土材料化学及应用国家重点实验室, 北京 100871
2. 中国科学院化学研究所, 北京 100080

**摘要** 采用动态激光光散射(DLS)、Fourier 变换红外光谱(FTIR)、核磁共振波谱(<sup>31</sup>P-/<sup>1</sup>H NMR)等谱学技术,研究了 TBP-Pd(II)-HCl 萃取有机相中微乳的形成以及溶液聚集态结构的变化。结果表明:(1)伴随钯的萃取, TBP 萃取有机相中形成微乳。(2)萃取有机相中酸含量的变化导致溶液结构发生相应改变:胶团聚集态平均流体力学半径随有机相中酸含量的增加先增大而后又减小。微乳“内核水”的 O—H 伸缩振动吸收谱带逐渐宽化,与邻近的 C—H 伸缩振动区形成交迭,且有机相含酸量越高,交迭程度越大。水分子 O—H—O 弯曲变角振动吸收峰形也发生很大变化。TBP 的 P=O 伸缩振动明显向低频移动。核磁共振<sup>31</sup>P 化学位移与活泼氢<sup>1</sup>H 化学位移变化行为相反,说明 TBP 分子与酸和水分子发生缔合,形成 RP=O·H<sup>+</sup> 或 RP=O·H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, 并与 PdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> 存在相互作用。(3)有机相形成微乳水团后,由于大量 H<sup>+</sup> 的进入,微乳水团中酸浓度表现出明显的“增浓效应”。微乳水池内部微观环境的改变是导致钯萃取行为变化的主要原因。

**关键词** 谱学表征; 溶液结构; 微乳; 钯; 萃取

**中图分类号:** O647.11 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2008)09-2038-06

### 引言

液-液溶剂萃取是分离提纯贵金属最有潜力的方法。乳化和第三相是贵金属萃取生产过程中常常碰到的问题,其产生不仅妨碍了萃取反应的顺利进行,而且使分离效率降低,有机试剂消耗增加等。研究<sup>[1-5]</sup>表明,萃取有机相通常并不是简单的均相体系。由于萃取剂具有与表面活性剂相类似的结构特征,萃取过程常常伴随着复杂的聚集和界面化学现象。探讨这类独特的多相体系的基本规律,可以引导我们从新的角度来了解萃取过程微观机制<sup>[6,7]</sup>。自 20 世纪 80 年代以来,溶液聚集态微观结构及其动态变化已成为现今溶液化学及萃取化学的前沿课题。

我们前期的研究<sup>[8-17]</sup>曾针对矿山金的碱性氰化浸取液,系统考察了季铵盐、改性胺、中性磷类等萃取体系在萃取 Au(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup> 过程的微乳形成及其对萃取过程的影响。利用 FTIR, FT-Raman, NMR, DLS, EXAFS, SAXS 等多种谱学方法,对萃取水油两相溶液结构进行了分析表征,提出了基于萃合物超分子自组装模型的萃金微观机理。

对于铂族金属氢键萃取的微乳现象,目前的相关文献报

道甚少。加拿大的 Demopoulos<sup>[18]</sup> 等曾研究过 Kelex100-醇-Rh(III)-HCl 萃取体系的界面化学特征。发现萃取有机相含水量随平衡水相酸度的增大而上升;有机相黏度随含水量的增大而增大;而水油两相界面张力相应降低。

铂族金属的水溶液化学较为复杂。就钯而言,钯(II)比钯(IV)稳定,而钯(II)在盐酸氯化物介质中随酸度和氯离子浓度的不同可生成多种配合物。例如,在低酸度条件下, Pd(II) 氯配离子容易发生水合反应,生成一系列 [Pd(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>Cl<sub>4-n</sub>]<sup>n-2</sup> 水合配离子,其萃取能力随水分子数增加而降低。因此萃取分离钯往往须在高酸度条件(如 [H<sup>+</sup>] = 3~5 mol·L<sup>-1</sup>) 下进行。但是,高水相酸度条件下,由于盐酸的共萃,导致钯萃取行为变化的原因并不十分清楚<sup>[19]</sup>。实际上,盐酸的竞争萃取以及其进入萃取有机相相对微乳“内核水”结构的影响,是研究这类萃取过程微观聚集行为及机理必须首先考虑的问题。

本文在前期研究的基础上,选择 TBP-Pd(II)-HCl 萃取体系,利用谱学表征手段,探讨微乳形成及其变化的规律,研究有机相溶液中的微观聚集态结构及其对萃取行为的影响,以期深入认识萃取微观化学机理奠定基础。

收稿日期: 2007-11-08, 修订日期: 2008-02-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(50404004)和中国博士后科学基金项目(20070410002)资助

作者简介: 黄 昆, 1972 年生, 北京大学化学与分子工程学院博士后 \* 通讯联系人 e-mail: wujg@pku.edu.cn

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

磷酸三丁酯(TBP)、正庚烷(Heptane)、盐酸(HCl), 分析纯, 北京化工厂。

钯(II)储备液配制: 准确称取 99.95% 的纯钯粉 0.1087 g, 用 24 mL 王水溶解。加热浓缩至一定程度后加入 1 mL 5% (wt%) NaCl 溶液, 再浓缩, 温度不宜过高, 用 1:1 的 HCl 赶硝数次。加入少许蒸馏水, 再加入 10 mL 盐酸(A. R.), 摇匀, 转入 100 mL 容量瓶, 冷却, 蒸馏水稀释定容, 配制成钯储备液( $1.087 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ , 10% HCl)。

### 1.2 样品制备

取 1 mL 钯(II)储备液, 在红外灯下浓缩蒸干, 分别用不同酸度的 HCl 溶解, 配制成不同酸度的钯待萃液。用 100% TBP 或 80% (v/v) TBP-正庚烷溶液作萃取有机相, 与含钯待萃液在室温下, 相比 1:1, 振荡混相 10 min, 离心分相后分别得到含不同钯浓度的负载有机相。

### 1.3 分析测试

#### 1.3.1 负载有机相钯浓度

用二苄基二硫代乙二酰胺(D. D. O.)萃取比色法分析萃液液中钯浓度, 计算得到负载有机相中钯浓度。

#### 1.3.2 有机相光谱分析

红外光谱(FTIR): 采用 Nicolet 公司 Magna IR-750 II 型傅里叶变换红外光谱仪, 用可拆式 BaF<sub>2</sub> 液池, 测定范围 800~4 000 cm<sup>-1</sup>, 分辨率 4 cm<sup>-1</sup>, 扫描次数 32 次。

核磁共振波谱(NMR): 用 Varian 公司 Mercury Plus 300 MHz 核磁共振谱仪。脉冲序列均采用谱仪中的标准程序。<sup>31</sup>P 谱以 80% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 为外标( $\delta_{\text{P}}=0 \text{ ppm}$ ), 扫描 128 次。<sup>1</sup>H 谱以重水毛细管为外标( $\delta_{\text{H}}=4.67 \text{ ppm}$ ), 扫描 64 次。

动态激光光散射(DLS): 在 90 Plus/BI-MAS Particle Size Analyzer(Brookhaven Instrument Co. USA)上完成。氩离子激光器, 514.5 nm, 200 mW, 散射角度 90°, 温度 25 °C。

#### 1.3.3 其他

透射电镜(TEM)测试在 Hitachi H-800 型透射电镜上完成, 采用碳支持膜。测试前样品先经离心处理。有机相水含量测试用 Mettler Tolerdo DL39 Karl-Fischer 库仑仪电位滴定。有机相酸含量测试用 0.01 mol · L<sup>-1</sup> NaOH 溶液(草酸溶液标定)直接滴定有机相, 酚酞作指示剂。

## 2 结果与讨论

### 2.1 萃取平衡水相酸度对钯萃取行为的影响

图 1 给出 TBP 有机相中钯负载量随萃取平衡水相酸度的变化。

由图 1 可见, TBP 有机相中钯的浓度随平衡水相 HCl 浓度的增加呈单峰曲线变化, 在 3~5 mol · L<sup>-1</sup> HCl 范围内出现峰值。进一步增加水相酸度, 有机相中钯负载量反而下降。对此现象, 文献中通常认为系盐酸的竞争萃取所致<sup>[19]</sup>。

中性磷类萃取剂(如 TBP 等)萃取铂族金属多遵循所谓的“质子化缔合机理”, 即磷类萃取剂首先被质子化, 形成 RP=O · H<sup>+</sup>, 然后与铂族金属氯配阴离子缔合形成萃合物 RP=OH<sup>+</sup> · MeCl<sub>n</sub><sup>m-</sup> (m 为络阴离子价数, n 为配位数)从而将铂族金属萃入有机相。实际上, 即使在低酸度条件下, 萃入有机相的盐酸含量也远远高于钯<sup>[19]</sup>, 所谓“竞争萃取”的说法是值得商榷的。

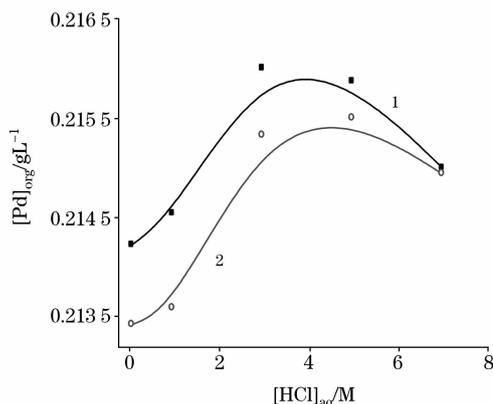


Fig. 1 Influence of HCl concentration in aqueous phases on palladium extraction

1: 100% TBP; 2: 80% TBP-Heptane

前期研究<sup>[9]</sup>表明, 当萃取平衡水相盐酸浓度高于一定值后, 有机相中酸负载量呈几何级数迅速增加, 且负载有机相的黏度也呈上升趋势, 暗示着有机相溶液结构发生了很大改变。本文认为, 上述钯萃取行为的变化可能与有机相形成微乳有关。

### 2.2 载钯有机相中微乳的形成

#### 2.2.1 有机相中水含量的变化

图 2 反映的是不同萃取平衡水相酸度条件下, 载钯有机相中水含量的变化。

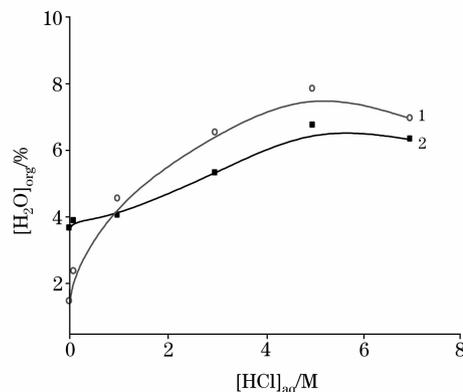


Fig. 2 The variation of water content in the loaded organic phases

1: 80% TBP-Heptane; 2: 100% TBP

由图 2 可知, 有机相中水含量随酸负载量的增加而逐渐增加。TBP 与纯水混合时, 溶解进入 TBP 的水含量非常有限<sup>[20]</sup>。但是, 当 TBP 与无机酸的水溶液混合后, 有机相中水

含量却明显增加,并伴随有有机相相体积的增大现象。对 TBP 萃取有机相中水含量随酸负载量增加而迅速增加的现象,高宏成等<sup>[21]</sup>认为与有机相形成微乳有关。事实上,TBP 等中性磷类萃取剂分子是两亲性的分子,分子中 3 个烷氧基具有疏水作用,而 P=O 基团则表现出亲水的趋势。

P=O 基与溶剂化的氢离子  $H_3O^+$  缔合,形成具有阳离子表面活性剂特性的  $RP=O \cdot H_3O^+$ ,可能在有机相中自聚合形成 W/O“微水池”。随着有机相中酸负载量的增加,参与形成微乳的 TBP 分子数增加,有更多的水分子增溶进入有机相。对于载钯有机相中酸浓度达一定值后,有机相水含量反而有所下降的原因,可能与有机相酸含量的变化导致溶液聚集态结构发生改变有关。

### 2.2.2 载钯有机相激光光散射 DLS 及 TEM 研究

光散射现象可以直观表征溶液体系是否形成聚集集体结构。图 3 是 80%TBP-正庚烷载钯有机相随萃取平衡水相酸度增加测得的动态激光光散射(DLS)谱。表 1 是有机相中聚集集体平均流体力学半径随萃入有机相酸浓度增加的变化情况。

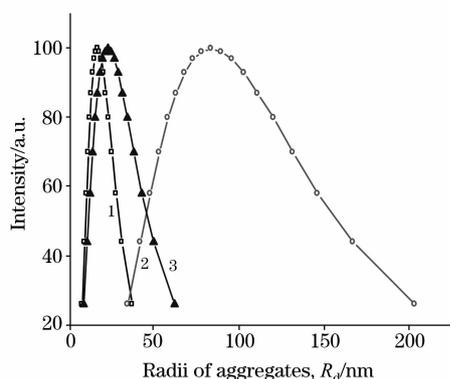


Fig. 3 The dynamic light scattering (DLS) measurements of the loaded organic phases

1; Pd-0.01 mol · L<sup>-1</sup> HCl; 2; Pd-3 mol · L<sup>-1</sup> HCl;  
3; Pd-7 mol · L<sup>-1</sup> HCl

Table 1 The variation of the average radii of aggregates with the HCl concentration in the loaded organic phases

$[HCl]_{aq}$ /(mol · L <sup>-1</sup> )	$[HCl]_{org}$ /(mol · L <sup>-1</sup> )	Average radii of aggregates/nm
0.01	0.003	16.43
3	0.37	83.36
7	2.09	22.40

由图 3 可知,载钯有机相中存在明显的聚集结构,在有机相中形成了 W/O 反相胶束或微乳状液。分散的纳米级聚集集体微小颗粒大小尺寸有一定分布,相应于微乳“微水池”中酸、水含量及钯负载量的不同,呈规律变化。表 1 指出,聚集集体平均流体力学半径随有机相中水含量增加而增加,而后因酸负载量增大水含量减小,水池半径相应减小。此变化规律与前述的讨论是相吻合的。

作为另一项证据,图 4 提供了 TBP 萃取有机相的透射电镜(TEM)照片。

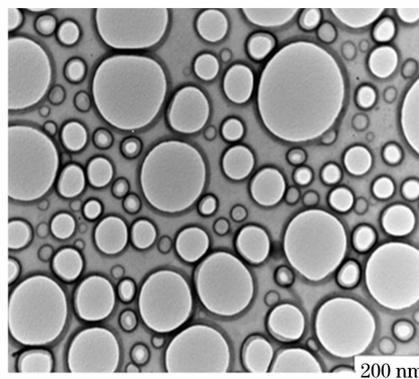


Fig. 4 TEM graph of the loaded organic phase  
( $[HCl]_{org} = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )

由图 4 可见,萃取有机相中形成了大小尺寸不一、非单分散的微乳水团。水团尺寸在 20~300 nm 范围分布。

### 2.3 载钯有机相 Fourier 变换红外光谱 (FTIR) 研究

TBP-正庚烷-PdCl<sub>2</sub><sup>2-</sup>-HCl 萃取体系有机相 FTIR 红外光谱中包含有三个特征区:3 740~3 120 cm<sup>-1</sup>范围内的吸收峰指认为载钯有机相中水分子羟基伸缩振动;1 640 cm<sup>-1</sup>附近吸收峰指认为水分子 O—H—O 弯曲变角振动;1 330~1 200 cm<sup>-1</sup>范围吸收峰指认为 TBP 磷氧双键伸缩振动。

由于萃取有机相中形成了 W/O 微乳,酸进入微乳水团必将对有机相红外光谱的 O—H 伸缩振动以及 O—H—O 变角振动产生深刻影响。

图 5 给出了萃钯有机相中水分子羟基伸缩振动随有机相酸负载量的变化。

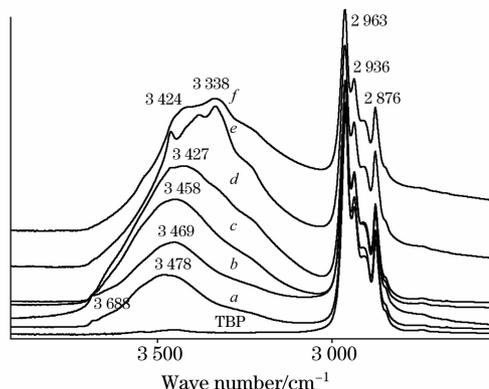


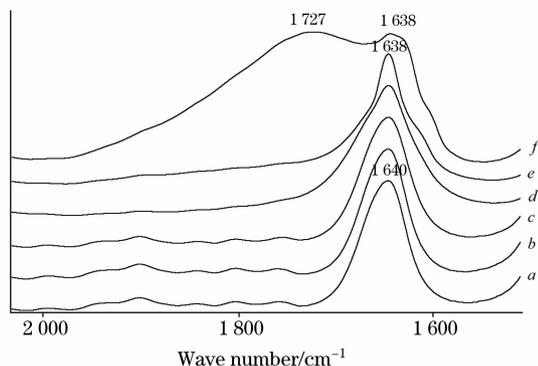
Fig. 5 Evolution of the O—H stretching vibration of water molecules in TBP-Pd(II)-HCl organic phases

a; 0.01 mol · L<sup>-1</sup> HCl; b; 0.1 mol · L<sup>-1</sup> HCl; c; 1 mol · L<sup>-1</sup> HCl;  
d; 3 mol · L<sup>-1</sup> HCl; e; 5 mol · L<sup>-1</sup> HCl; f; 7 mol · L<sup>-1</sup> HCl

由图 5 可见,酸度增加时,有机相中水分子 O—H 伸缩振动吸收谱带逐渐宽化,一部分 O—H 伸缩振动峰与 2 960 cm<sup>-1</sup>附近的 C—H 伸缩振动区形成交迭。有机相含酸量越高,交迭程度越大。根据微乳体系水结构的四组分模型<sup>[22, 23]</sup>,3 688 cm<sup>-1</sup>附近吸收峰指认为“微乳水池”中的游离水;3 480~3 330 cm<sup>-1</sup>为各种束缚水<sup>[22]</sup>。随萃取平衡水相酸度的增加,载钯有机相中“束缚水”分子羟基伸缩振动吸收峰

向低波数方向移动; 进一步增加酸度, “游离水”消失; 高酸浓度下, “束缚水”分子羟基伸缩振动吸收峰峰形发生变形。

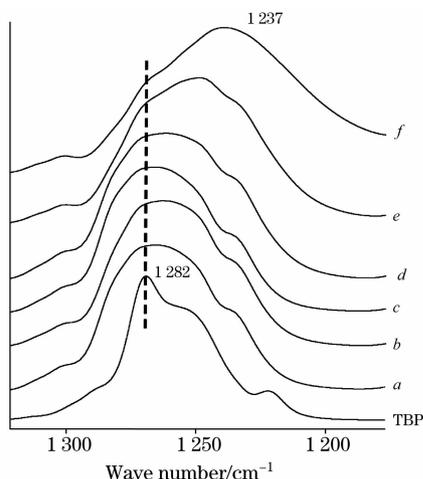
另外, 随萃入有机相中酸量的增加,  $1\ 640\ \text{cm}^{-1}$  附近吸收峰也发生了很大变化, 见图 6 所示。



**Fig. 6 Evolution of the O—H—O bending vibration of water molecules in TBP-Pd(II)-HCl organic phases**

*a*:  $0.01\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl; *b*:  $0.1\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl; *c*:  $1\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl; *d*:  $3\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl; *e*:  $5\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl; *f*:  $7\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl

图 6 中水分子 O—H—O 弯曲变角振动吸收峰形的变化, 我们推测可能与酸进入萃取有机相相对 W/O 微乳“内核水”结构造成影响有关。 $1\ 727\ \text{cm}^{-1}$  附近出现的峰可能为微乳水团中高浓度的  $\text{H}_3\text{O}^+$  振动吸收或者有新物种生成有关, 例如在萃钼体系中由于钼的催化生成羧基峰。图 7 示出了  $1\ 320\sim 1\ 180\ \text{cm}^{-1}$  范围 TBP 磷氧基伸缩振动吸收峰随有机相酸负载量的变化。



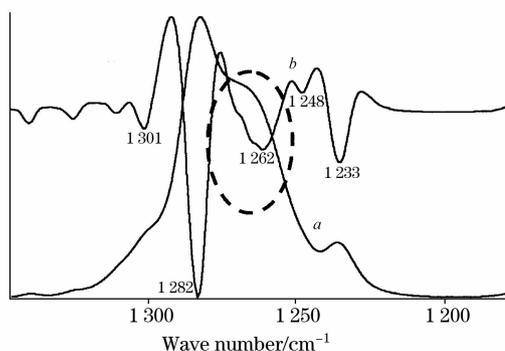
**Fig. 7 Evolution of the P=O stretching vibration of TBP molecules in TBP-Pd(II)-HCl organic phases**

*a*:  $0.01\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl; *b*:  $0.1\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl; *c*:  $1\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl; *d*:  $3\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl; *e*:  $5\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl; *f*:  $7\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl

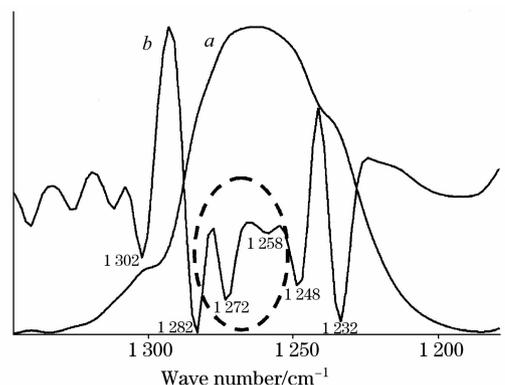
由图 7 可见, 随萃取平衡水相酸度的增加, 磷氧双键伸缩振动逐渐向低波数方向移动; 高酸度下甚至移动到  $1\ 237\ \text{cm}^{-1}$  附近。对有机相 TBP 分子 P=O 伸缩的变化, 我们认为系由于 P=O 基团与微乳水团中大量存在的  $\text{H}_3\text{O}^+$  发生相互作用, 从而导致 P=O 主峰发生位移。为了进一步说明

P=O 基团的变化, 图 8 和图 9 分别给出 TBP 有机相萃钼前后在  $1\ 350\sim 1\ 180\ \text{cm}^{-1}$  范围内的红外光谱及其二阶导数谱。

二阶导数谱中的各个子峰对应有机相中 TBP 分子的不同存在状态。对比图 8 和图 9 可知, 纯 TBP 磷氧基伸缩振动在  $1\ 350\sim 1\ 180\ \text{cm}^{-1}$  范围内有 5 个吸收峰。TBP 萃钼有机相在  $1\ 250\sim 1\ 280\ \text{cm}^{-1}$  范围出现了两个新的子峰 ( $1\ 272$ ,  $1\ 258\ \text{cm}^{-1}$ )。我们认为, 萃取有机相中仍存在一定量的自由 TBP 分子, 仅有部分 TBP 分子参与和  $\text{H}_3\text{O}^+$  发生缔合作用形成微乳水团。新出现的子峰对应与  $\text{H}_3\text{O}^+$  发生缔合的 TBP 分子。



**Fig. 8 FTIR spectrum (a) and its secondary derivative results (b) of pure TBP in the range of  $1\ 350\sim 1\ 180\ \text{cm}^{-1}$**



**Fig. 9 FTIR spectrum (a) and its secondary derivative results (b) of TBP loaded organic phase ( $[\text{HCl}]_{\text{org}} = 0.37\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $[\text{Pd}]_{\text{org}} = 0.215\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) in the range of  $1\ 350\sim 1\ 180\ \text{cm}^{-1}$**

#### 2.4 载钼有机相核磁共振波谱 $^{31}\text{P}$ -NMR/ $^1\text{H}$ -NMR 的研究

为了进一步从分子水平了解 TBP 萃取有机相中的微乳结构及其变化, 试验也对有机相的 $^{31}\text{P}$ 及 $^1\text{H}$ 的核磁行为进行了研究。有机相中与 TBP 分子 P=O 端基缔合的活泼氢核磁化学位移  $\delta_{\text{H}^+}$  的指认参见文献[9]。图 10(a)和图 10(b)分别给出了 80% TBP-正庚烷载钼有机相中 TBP 分子 $^{31}\text{P}$ 化学位移, 以及活泼氢 $^1\text{H}$ 化学位移随萃取平衡水相酸度的变化。

由图 10 可见, 萃取有机相 $^{31}\text{P}$ 化学位移变化行为与活泼氢 $^1\text{H}$ 化学位移变化行为相反。随着萃取平衡水相酸度的增加,  $^{31}\text{P}$ 化学位移向高场移动, 而 $^1\text{H}$ 化学位移向低场移动。此

变化规律表明, TBP 分子与酸质子发生了相互作用。事实上, 随着有机相中酸含量的增加, 有更多的  $\text{H}_3\text{O}^+$  与 TBP 分

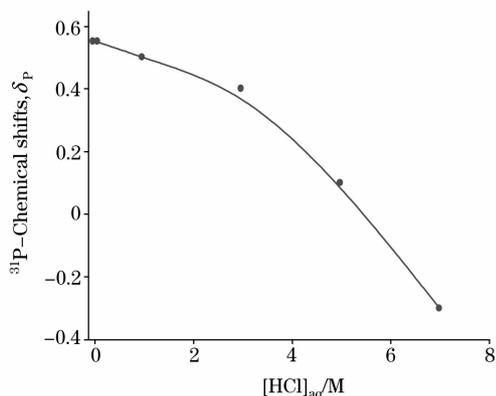


Fig. 10(a) The  $^{31}\text{P}$  chemical shifts with various HCl concentrations

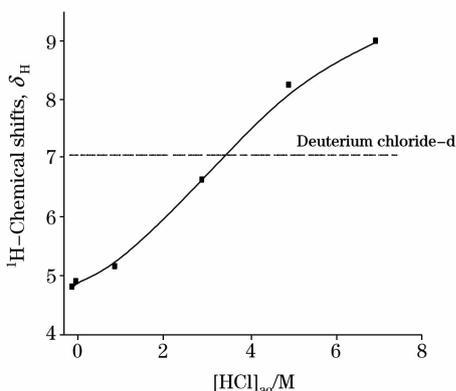


Fig. 10(b) The  $^1\text{H}$  chemical shifts with various HCl concentrations

子中的  $\text{P}=\text{O}$  和  $\text{P}-\text{O}-\text{C}$  极性基团形成氢键缔合, 致使 P 核周围感应到的电子云屏蔽效应增大, 而由于诱导效应使得  $\text{H}_3\text{O}^+$  中 H 核周围的电子云密度下降。TBP 分子与  $\text{H}_3\text{O}^+$  的缔合作用很强, 以致于足够抵消活化的  $\text{RP}=\text{O} \cdot \text{H}_3\text{O}^+$ , 由于在有机相中自聚合所需要克服的巨大的比表面能, 从而导致在有机相中形成了具有纳米尺寸分散的 W/O 微乳结构。

由图 10 还可看到, 与氘代盐酸的  $^1\text{H}$  化学位移(图 10b 虚线所示)相比, 萃取有机相中活泼氢的化学位移进一步向低场移动。此现象暗示着, 有机相形成微乳小水团后, 在高酸区(平衡水相酸度  $> 3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 由于大量  $\text{H}^+$  的进入, 有机相微乳水团内的酸浓度表现明显的“增浓”效应<sup>[1, 2]</sup>。而有机相“微乳水池”内部微观结构的变化, 导致钡萃合物配位状态发生相应变化, 从而最终影响钡的萃取行为。

### 3 结 论

研究了 TBP-Pd(II)-HCl 萃取体系微乳的形成及其变化规律。钡萃取率的变化应与 TBP 萃取有机相中形成微乳有关, 由于酸共萃进入有机相导致溶液结构发生改变。DLS 光散射试验表明有机相中胶团聚集体平均流体学半径随微乳“微水池”中酸、水含量及钡负载量的不同, 呈规律变化。在高酸区(平衡水相酸度  $> 3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 有机相含水量随酸含量升高而降低, 微乳水池半径变小。载钡有机相红外光谱及  $^{31}\text{P}/^1\text{H}$  NMR 核磁共振波谱研究指出, 萃取有机相中酸含量增加, 对 W/O 微乳“内核水”结构及反应性造成影响。TBP 分子与酸和水分子发生缔合, 形成  $\text{RP}=\text{O} \cdot \text{H}^+$  或  $\text{RP}=\text{O} \cdot \text{H}_3\text{O}^+$ , 并与  $\text{PdCl}_4^{2-}$  存在相互作用。高酸区由于大量  $\text{H}^+$  的进入, 微乳水团中酸浓度表现出明显的“增浓效应”, 正是这种微乳水池内部微观环境的改变, 最终导致有机相中钡萃取行为的相应变化。

### 参 考 文 献

- [1] Wu J G, Shi N, Zhou W J, et al. Progress in Natural Science, 1997, 7(3): 257.
- [2] Wu J G, Zhou N F, Shi N, et al. Progress in Natural Science, 1997, 7(4): 385.
- [3] ZHOU Nai-fu, WU Jin-guang, YU Zhi-jian, et al (周乃扶, 吴瑾光, 俞致健, 等). Science in China, Ser. B(中国科学 B 辑), 1997, 27(3): 235.
- [4] Li Q, Li T, Wu J G. J. Phys. Chem. B, 2000, 104(38): 9011.
- [5] Li Q, Weng S F, Wu J G, et al. J. Phys. Chem. B, 1998, 102(17): 3168.
- [6] YIN Wen-xuan, LIU Yu-feng, ZHANG Yuan-fu, et al(尹文萱, 刘玉峰, 张元福, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(5): 825.
- [7] WANG Ya-qiong, XIN Hong-qun, XU Wen-lin(王雅琼, 辛洪群, 许文林). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(4): 743.
- [8] Zhang T X, Huang B G, Zhou W J, et al. J. Chem. Technol. Biotechnol., 2001, 76: 1107.
- [9] Jiang J Z, Li W H, Gao H C, et al. J. Colloid and Interface Science, 2003, 268: 208.
- [10] Chen J, Huang K, Yu J M, et al. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2005, 15(1): 153.
- [11] JIANG Jian-zhun, ZHOU Wei-jin, GAO Hong-cheng, et al(姜健准, 周维金, 高宏成, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2002, 22(3): 396.
- [12] MA Gang, YAN Wen-fei, CHEN Jing, et al(马刚, 闫文飞, 陈景, 等). Science in China Ser. B(中国科学 B 辑), 2000, 30(3): 268.
- [13] Ma G, Yan W F, Hu T D, et al. Phys. Chem. Chem. Phys., 1999, 1(22): 5215.

- [14] Jiang J Z, Wang X Y, Zhou W J, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, 4(18): 4489.
- [15] Jiang J Z, He Y F, Gao H C, et al. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2005, 23: 113.
- [16] YAN Wen-fei, MA Gang, YAN Chun-hua, et al (闫文飞, 马刚, 严纯华, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis*(光谱学与光谱分析), 1999, 19(6): 806.
- [17] ZHOU Wei-jin, TAO Jia-xun, LI Wei-hong, et al(周维金, 陶家洵, 李维红, 等). *Chemical J. Chinese Universities*(高等学校化学学报), 2004, 25(6): 991.
- [18] Ashrafizadeh S N, Demopoulos G P. *J. Colloid and Interface Science*, 1995, 173: 448.
- [19] CHEN Jing(陈景). *Metallurgical Chemistry and Practices on Platinum Group Metals*(铂族金属化学冶金-理论与实践). Kunming: Yunnan Sciences and Technology Press(昆明: 云南科技出版社), 2005. 193.
- [20] Dean J A. *Lange's Handbook of Chemistry*, Fifiteen Edition(兰氏化学手册·第2版). Translated by WEI Jun-fa(魏军发译). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 2003. 1.
- [21] JIAO Jie-ying, JIANG Jian-zhun, GAO Hong-cheng(焦杰英, 姜健准, 高宏成). *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*(北京大学学报·自然科学版), 1999, 35(6): 745.
- [22] MA Gang, WENG Shi-fu, WU Jin-guang(马刚, 翁诗甫, 吴瑾光). *Spectroscopy and Spectral Analysis*(光谱学与光谱分析), 1999, 19(2): 168.
- [23] ZHOU Nai-fu, WU Jin-guang(周乃扶, 吴瑾光). *Progress in Natural Science*(自然科学进展), 2003, 13(1): 1.

## Formation of W/O Microemulsions in TBP- Pd( II )-HCl Extraction System and Spectroscopic Research on the Evolution of Solution Aggregation Structure

HUANG Kun<sup>1</sup>, QI Jian<sup>1</sup>, LIU Xue-xin<sup>2</sup>, LIU Yu-feng<sup>1</sup>, LI Wei-hong<sup>1</sup>, YANG Zhan-lan<sup>1</sup>, WENG Shi-fu<sup>1</sup>, XU Yi-zhuang<sup>1</sup>, WU Jin-guang<sup>1\*</sup>

1. College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

2. Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China

**Abstract** The formation of W/O microemulsions in the extraction system TBP-Pd( II )-HCl was investigated. The solution structural evolution of the palladium loaded organic phases, with the variation in the content of acid into the organic phases, was characterized by various spectroscopic techniques such as DLS, FTIR and <sup>31</sup>P-/<sup>1</sup>H NMR. The results indicated that (1) the extraction behaviors of palladium was related to the formation of W/O microemulsion structure in the loaded organic solutions. Because of the co-extraction of hydrochloric acid, there formed the microscopic aggregates in the loaded organic phases. (2) The variation in the HCl content in organic phase resulted in corresponding changes in solution structure. With the increase in the HCl content, the average radii of nanoscopic aggregates in the organic phases increased and then decreased. The extraction of HCl into the organic phase exhibited a distinct impact on the O—H stretching vibration and O—H—O bending vibration of water molecules in the microscopic W/O micelles. FTIR spectra of the organic phase saturated with acids show that the broad band of O—H stretching vibration of water extended to a very wide range and overlapped with the C—H stretching vibration bands. The higher the acid concentration in the organic phase was, the greater the overlapping. On the other hand, it was also observed that a remarkable change appeared in the O—H—O bending vibration of water and the stretching vibration of P=O in TBP molecules shifted to lower frequency. With the increase in acid content in the TBP organic phases, the observed <sup>31</sup>P NMR chemical shifts decreased and varied to up-field; whereas the <sup>1</sup>H NMR chemical shift of H<sup>+</sup> increased and even became larger than that of deuterium chloride-d at a lower frequency field. The changes in  $\delta^{31\text{P}}$  to opposite direction of  $\delta_{\text{H}^+}$  means that TBP molecules were associated with acid protons and water molecules in microemulsion pools to form  $\text{RP}=\text{O} \cdot \text{H}^+$  or  $\text{RP}=\text{O} \cdot \text{H}_3\text{O}^+$ , and then interacted with  $\text{PdCl}_4^{2-}$  complex ions, which finally led to the extraction of palladium into the organic phase. (3) When forming the W/O reversed micelles/microemulsions, the concentration of acid within the microscopic micelles was even higher than that of saturated concentrated hydrochloric acid. It was the microscopic structural changes in organic phase microemulsion “water pool” that resulted in the corresponding variations in the palladium extraction behaviors.

**Keywords** Spectral analysis; Solution structure; Microemulsion; Palladium; Solvent extraction

\* Corresponding author

(Received Nov. 8, 2007; accepted Feb. 18, 2008)