

УДК 546.542.61

Гели, микроэмульсии и жидкие кристаллы в экстракционных системах с ди(2-этилгексил)фосфорной кислотой

Е. В. Юртов, Н. М. Мурашова

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва

Статья поступила в редакцию 24.11.2005 г.

На примере известного экстрагента (ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты) и различных металлов показано разнообразие дисперсных структур, возникающих в экстракционных системах в объеме фаз и в межфазной области. Продемонстрировано образование органоделей основных ди(2-этилгексил)фосфатов тербия, микроэмульсий ди(2-этилгексил)фосфата натрия и жидких кристаллов ди(2-этилгексил)фосфата никеля.

В экстракционных системах с соединениями щелочных, цветных и редкоземельных металлов возможно образование целого ряда дисперсных структур — мицелл, микроэмульсий, жидких кристаллов, гелей в водной и органической фазе, аморфных и кристаллических осадков, стабильных эмульсий. Образование таких структур может происходить как в объеме водной или органической фазы, так и в межфазной области. Структурообразование в экстракционных системах влияет на коэффициенты распределения и разделения веществ, скорость экстракции и скорость разделения фаз [1].

В ряде случаев структурообразование в экстракционных системах является нежелательным процессом. Образование дисперсных структур в области границы раздела фаз в экстракционных системах может приводить к формированию "конденсированной межфазной пленки", которая замедляет массообмен между фазами, что приводит к снижению скорости экстракции [2, 3].

В экстракционных системах с соединениями металлов может выделяться микроэмульсия в виде третьей (второй органической) фазы, что затрудняет ведение процесса [4]. Одной из серьезных технологических проблем, возникающих при экстракции металлов, является образование стабильных эмульсий и гелеобразных осадков вблизи границы раздела фаз — так называемых "медуз" ("crud" в англоязычной литературе). Их накопление снижает эффективность работы экстракционного оборудования и может привести к полной остановке процесса [5].

Проблема "медуз" известна в радиохимической технологии при экстракционной переработке отработавшего ядерного топлива [6—9] и в цветной металлургии при экстракции цветных металлов

[10—12]. Чтобы избежать подобных осложнений, необходимо тщательное изучение причин и механизмов структурообразования в экстракционных системах.

Структурообразование в экстракционных системах с солями металлов может происходить как за счет ассоциации амфифильных молекул с образованием мицелл, микроэмульсий, везикул и жидких кристаллов, так и за счет образования координационных полимеров и частиц твердой фазы, формирующих осадки, гидрогели (гели в водной фазе), органогели (гели в органической фазе), которые, в свою очередь, могут стабилизировать эмульсии. Поскольку механизмы образования дисперсных структур могут различаться, то одинаковые методы воздействия на структурообразование в экстракционных системах с различными металлами могут давать разные результаты — в одних случаях способствовать структурообразованию, в других случаях предотвращать его или не оказывать заметного влияния [13, 14].

В данной работе на примере известного экстрагента — ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты (Д2ЭГФК) показано разнообразие дисперсных структур, возникающих в экстракционных системах, объеме фаз и в межфазной области.

Экспериментальная часть

В работе была использована Д2ЭГФК с содержанием основного вещества более 98 % ("Merck"). Остальные реактивы — декан, $Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, NaOH и $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, были квалификации ч. Би-дистиллированная вода была приготовлена стандартным методом.

Для изучения гелеобразования в системе $Tb(OH)_3$ —Д2ЭГФК—декан—вода осторожно смешивали суспензию гидроксида в воде и раствор Д2ЭГФК в декане согласно методике [14]. Образцы микроэмульсий ди(2-этилгексил)фосфата натрия (Д2ЭГФNa) получали, смешивая необходимые количества водной (NaOH + вода) и органической (Д2ЭГФК + декан) фаз [15]. Для получения образцов жидких кристаллов смешивали расчетные количества ди(2-этилгексил)фосфата никеля,

Д2ЭГФК и декана [14]. Микроэмульсионную фазу, сосуществующую с водной или органической фазами, определяли по сверхнизкому межфазному натяжению. Жидкие кристаллы характеризовали методом поляризационной микроскопии.

Вязкость микроэмульсий Д2ЭГФК/Na измеряли ротационным вискозиметром "Реотест-2" с коаксиальными цилиндрами в диапазоне скоростей сдвига $27...1312 \text{ с}^{-1}$ при 20°C . Для измерения вязкости гелей и жидких кристаллов применялся тот же вискозиметр с измерительным устройством "конус-пластина" (диапазон скоростей сдвига $5,56...500 \text{ с}^{-1}$), температура измерения — 20°C .

Изучение области контакта фаз производили при помощи оптического микроскопа "Axiostar Plus" ("Carl Zeiss", Германия), снабженного призмами Николя и цифровой фотокамерой "PowerShot G5" ("Canon", Япония) по методике, аналогичной использовавшейся в [14]. Образец готовили, помещая на предметное стекло размером $25 \times 75 \text{ мм}$ две капли водной и органической фаз объемом $0,02 \text{ мл}$ каждая на расстоянии $2,5...3,0 \text{ см}$ друг от друга. Капли осторожно накрывали другим предметным стеклом, при этом они растекались между стеклами и соприкасались.

Результаты и их обсуждение

Гели в водной и органической фазах

В ходе экстракции солей многовалентных металлов, склонных к гидролизу и гидролитической полимеризации, возможно образование малорастворимых в водной и органической фазах промежуточных соединений металла с экстрагентом. Образующиеся частицы твердой фазы способны к дальнейшей агрегации и формированию гелей и осадков вблизи границы раздела жидких фаз.

Хорошо известно образование гелей в водной фазе в результате гидролитической полимеризации соединений циркония и гафния. В экстракционных системах, содержащих макроколичества циркония и Д2ЭГФК, образуется аддукт полимерного строения [16]. Образование в водной фазе и в межфазной области гелей и осадков ди(2-этилгексил)фосфатов циркония многократно наблюдалось при экстракции циркония Д2ЭГФК [2, 16]. Во многих случаях именно соединения циркония с экстрагентом или продуктами разложения экстрагента образуют гели и межфазные пленки, стабилизирующие эмульсии и приводящие к образованию "медуз" [4–8, 16].

Было изучено образование гелей в органической фазе в системах, содержащих лантаноиды и Д2ЭГФК [13, 14]. В системах, содержащих гидроксиды лантаноидов, Д2ЭГФК, декан и воду, гелеобразование в органической фазе наблюдалось в области существования основных (одно- и двуза-

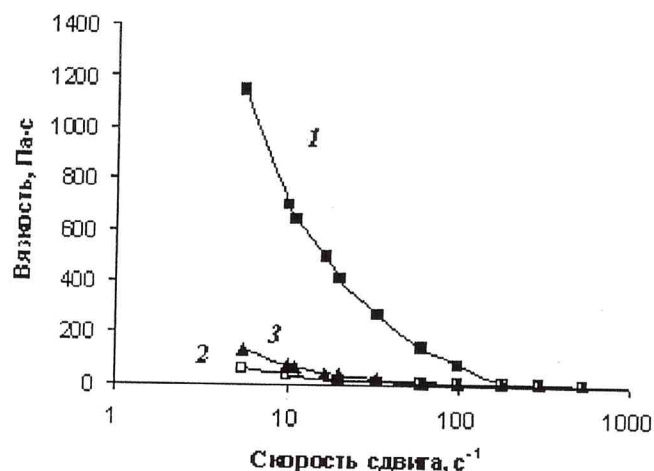


Рис. 1. Кривые течения образца органогеля в системе $\text{Tb}(\text{OH})_3$ —Д2ЭГФК—декан—вода:

1 — скорость сдвига возрастает; 2 — скорость сдвига убывает; 3 — скорость сдвига возрастает через 1 ч после опытов 1 и 2

мещенных) ди(2-этилгексил)фосфатов. Образование геля по всему объему органической фазы происходило при соотношении концентраций $C_{\text{Д2ЭГФК}}/C_{\text{Tb}(\text{OH})_3} \leq 1,8$, кажущийся объем осадка составляет 100 % от объема органической фазы. При соотношениях концентраций гидроксидов лантаноидов и Д2ЭГФК, соответствующих образованию средних и кислых солей, в системе образуется рыхлый осадок в области границы масло—вода или две жидкие фазы.

Органогели основных ди(2-этилгексил)фосфатов тербия (полупрозрачные или мутные) не разрушаются при контакте с водой, не текут под действием собственной тяжести, при воздействии механической нагрузки необратимо разрушаются. На рис. 1 представлена кривая течения образца органогеля ди(2-этилгексил)фосфата тербия ($C_{\text{Д2ЭГФК}} = 0,3 \text{ М}$; $C_{\text{Д2ЭГФК}}/C_{\text{Tb}(\text{OH})_3} = 1,4$; $T = 20^\circ \text{C}$) в координатах вязкость—скорость сдвига. При увеличении скорости сдвига вязкость образца резко падает за счет разрушения его структуры (см. рис. 1, кривая 1), при обратном снижении скорости сдвига значения вязкости остаются низкими (см. рис. 1, кривая 2).

Через 1 ч после разрушения структуры (см. рис. 1, кривая 3) вязкость образца на порядок ниже вязкости образца с неразрушенной структурой, кривые 2 и 3 практически совпадают, что свидетельствует о необратимом механическом разрушении органогеля. Таким образом, поведение изученных органогелей ближе к твердообразным хрупким телам, чем к вязким жидкостям. Реологические свойства изученных гелей согласуются со свойствами стабилизированных подобными гелями эмульсий [13].

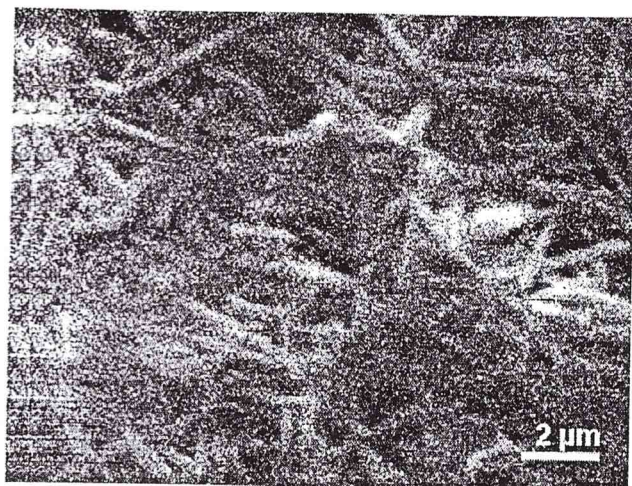
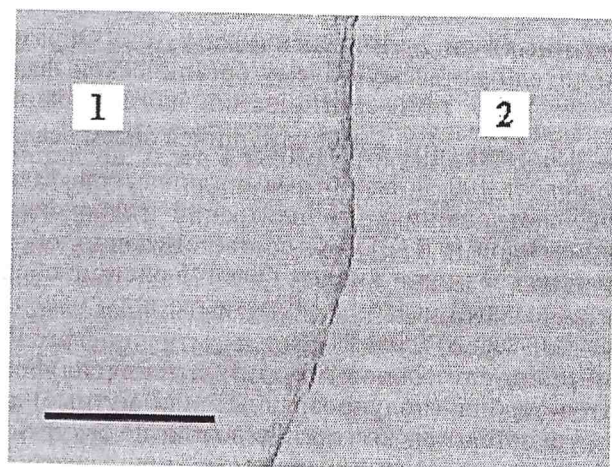
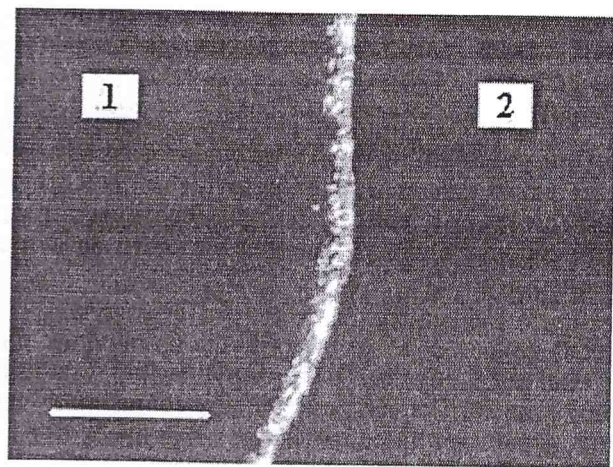


Рис. 2. Электронная микрофотография ксерогеля, полученного в системе $\text{Tb}(\text{OH})_3$ —Д2ЭГФК—декан—вода



а



б

Рис. 3. Микрофотография межфазной области при контакте раствора Д2ЭГФК в декане (фаза 1) с водным раствором $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ (фаза 2):

а — поляриды не скрещены; б — поляриды скрещены

Свежеполученный органогель представляет собой аморфную массу, с течением времени происходит кристаллизация и наблюдается образование кристаллов игольчатой формы. На рис. 2 представлена электронная микрофотография высушенного образца геля ($C_{\text{Д2ЭГФК}} = 0,3 \text{ М}$; $C_{\text{Д2ЭГФК}}/C_{\text{Tb}(\text{OH})_3} = 1,5$; органогель стоял при комнатной температуре 12 недель после получения). Из кристаллов такой же игольчатой формы состоит и осадок, образовавшийся вблизи границы раздела жидких фаз в системе $\text{Tb}(\text{OH})_3$ —Д2ЭГФК—декан—вода при соотношении концентраций кислоты и основания, соответствующей образованию средних и кислых солей.

При изучении области контакта водной и масляной фаз в системе водный раствор нитрата тербия—раствор Д2ЭГФК в декане было обнаружено возникновение вблизи межфазной границы структурированного слоя толщиной до десятков мкм. Было исследовано структурообразование в межфазной области при контакте водных растворов $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ с концентрацией 0,01...1,0 М с 1,0 М раствором Д2ЭГФК в декане при времени контакта фаз 1...40 мин. На рис. 3 представлены микрофотографии участка межфазной области через 10 мин после контакта 1 М раствора Д2ЭГФК в декане с 0,3 М водным раствором $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ (длина отрезка 100 мкм).

Образование структурированного слоя наблюдается на отдельных участках межфазной границы, другие участки при этом остаются "чистыми". Доля межфазной границы, покрытая структурированным слоем, увеличивается от 0 до ~90 % с ростом начальной концентрации нитрата тербия в водной фазе от 0,01 до 1,0 моль/л. Значения не достигают величины 100 %, что связано с процессами обновления поверхности контакта фаз и самопроизвольного эмульгирования.

Толщина структурированного слоя, образующегося в межфазной области, достигает величины десятков мкм, она выше при больших концентрациях нитрата тербия в водной фазе. Средние значения толщины, определенные по результатам исследования структурообразования на линейных участках межфазной границы в 10 параллельных опытах, возрастают пропорционально корню квадратному из времени, что хорошо согласуется с теорией диффузионной кинетики.

Показанные закономерности образования гелей ди(2-этилгексил)фосфатов тербия в объеме органической фазы и в межфазной области и их механические свойства хорошо согласуются с данными исследования кинетики экстракции и межфазных явлений в подобных системах [2, 17]. По-

лученные результаты объясняют эффективность механического разрушения "межфазных пленок" и "медуз" в подобных системах и методов предотвращения нежелательного структурообразования за счет повышения концентрации экстрагента по отношению к концентрации металла и при повышении кислотности водной среды.

Микроэмульсии и жидкие кристаллы

Молекулы многих экстрагентов и экстрагируемых соединений имеют амфифильное строение и поэтому склонны к ассоциации с образованием прямых и обратных мицелл, микроэмульсий и лиотропных жидких кристаллов [18].

Среди ассоциатов, образующихся в системах с соединениями Д2ЭГФК и металлов, наиболее полно изучены мицеллы и микроэмульсии ди(2-этилгексил)фосфата натрия (Д2ЭГФNa). Исследовано образование микроэмульсии в тройных системах Д2ЭГФNa—гептан—вода [19] и Д2ЭГФNa—декан—вода [15]. Описаны микроэмульсии Д2ЭГФNa, возникающие в системах Д2ЭГФNa—изооктан—вода, Д2ЭГФNa—толуол—вода, смесь ди(2-этилгексил)фосфатов натрия и лантана—толуол—вода в присутствии алифатических спиртов [20]. На фазовой диаграмме системы Д2ЭГФNa—декан—вода выделены области существования обратной и бинепрерывной микроэмульсии, жидких кристаллов и ряда двух- и трехфазных равновесий:

- раствор Д2ЭГФNa и воды в декане—микроэмульсия;
- микроэмульсия—жидкие кристаллы;
- раствор Д2ЭГФNa и воды в декане—микроэмульсия—жидкие кристаллы;
- раствор Д2ЭГФNa и воды в декане—жидкие кристаллы [15].

Вязкость микроэмульсии Д2ЭГФNa значительно возрастает по мере нейтрализации Д2ЭГФК, т. е. по мере роста соотношения концентраций Д2ЭГФК и NaOH. На рис. 4 показаны зависимости вязкости микроэмульсии Д2ЭГФNa от соотношения молярных концентраций Д2ЭГФК и NaOH для образцов с чистым (98 % Д2ЭГФК, кривая 1) и техническим (66 % Д2ЭГФК, кривая 2) экстрагентом ($C_{\text{Д2ЭГФК}} = 1,2$ моль/л, $T = 20^\circ\text{C}$, скорость сдвига — 27 с^{-1}). Вид кривых течения соответствует неньютоновским жидкостям, при уменьшении механической нагрузки структура системы полностью восстанавливается.

При переносе Д2ЭГФNa из органической фазы в водную было обнаружено возникновение третьей жидкой (микроэмульсионной) фазы в области границы "масло—вода". Микроэмульсионная фаза выделялась либо в виде мелких капель отдельной фазы, сосуществующей с окружающей водной

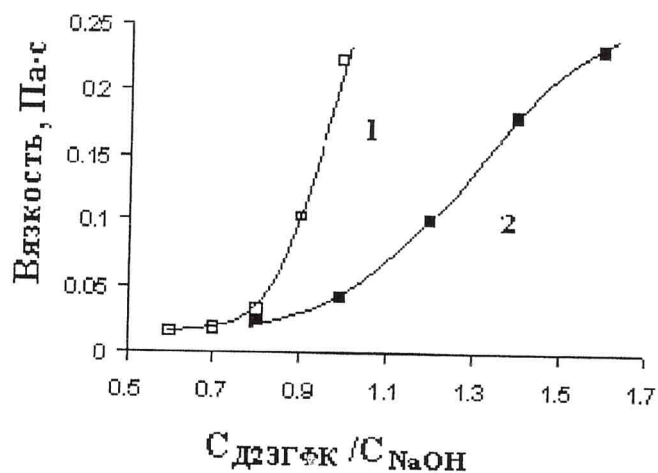


Рис. 4. Зависимость вязкости микроэмульсий в системе Д2ЭГФNa—декан—вода от соотношения молярных концентраций NaOH и Д2ЭГФК

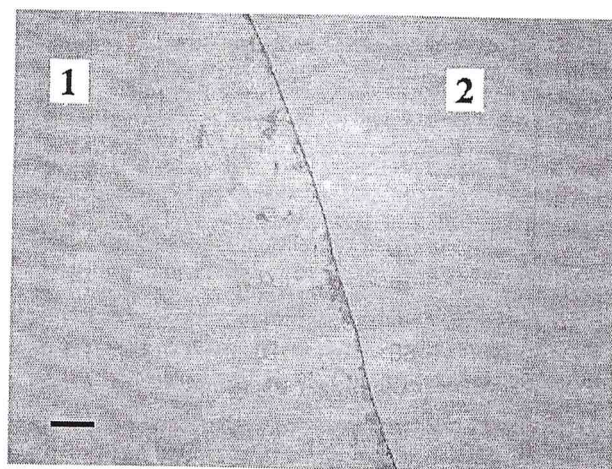


Рис. 5. Микрофотография межфазной области при контакте раствора Д2ЭГФК в декане (фаза 1) с водным раствором NaOH (фаза 2)

фазой, либо в виде прослойки между контактирующими водной и органической фазами [15]. При контакте водного раствора NaOH и раствора Д2ЭГФК в декане также наблюдается выделение микроэмульсионной фазы в виде капель диаметром единицы и десятки микрометров.

На рис. 5 представлена микрофотография участка межфазной области в системе 0,1 М водный раствор NaOH—0,1 М раствор Д2ЭГФК в декане после 10 мин контакта фаз (длина отрезка 100 мкм). Капли микроэмульсии ди(2-этилгексил)фосфата натрия, сосуществующей с окружающей их органической фазой, накапливаются вблизи границы раздела масло—вода, образуя на некоторых ее участках своеобразную "шубу" (см. рис. 5). Такой слой капель микроэмульсионной фазы также может формировать структурированный слой на границе

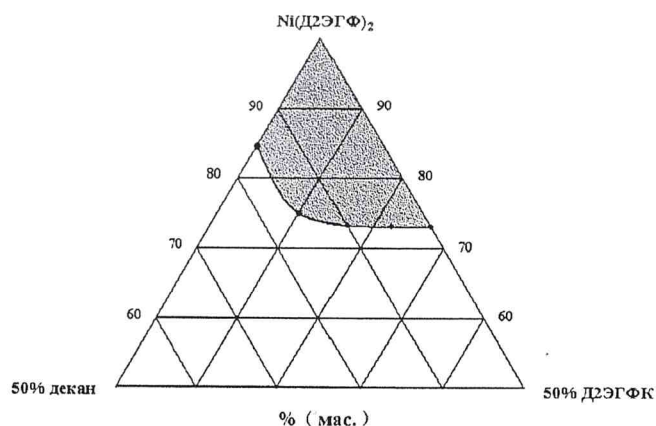


Рис. 6. Фазовая диаграмма системы ди(2-этилгексил)фосфат никеля—Д2ЭГФК—декан (область существования жидких кристаллов заштрихована)

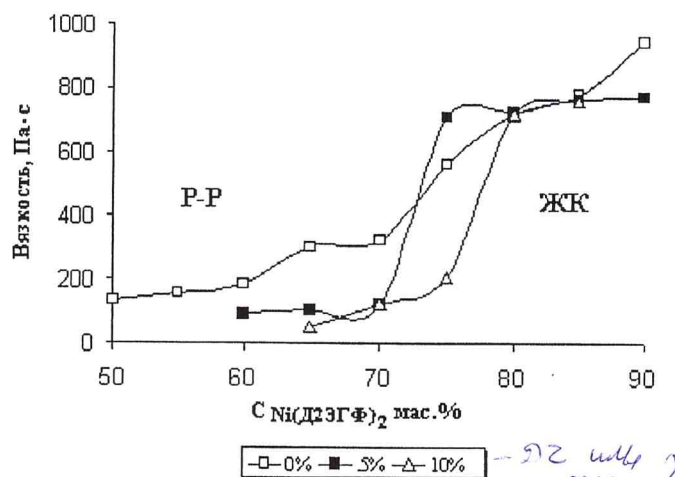


Рис. 7. Зависимость вязкости образцов в системе ди(2-этилгексил)фосфат никеля—Д2ЭГФК—декан от их состава

водной и масляной фаз. Его свойства — текучесть и невысокая вязкость, характерные для микроэмульсий, будут существенно отличаться от свойств гелеобразного слоя, показанного на примере системы с ди(2-этилгексил)фосфатом тербия.

Образование жидких кристаллов возможно в системах с ди(2-этилгексил)фосфатами не только натрия, но и других металлов. Описаны жидкие кристаллы ди(2-этилгексил)фосфатов лантана и европия в CCl_4 и в смеси CCl_4 с октанолом [21]. Ди(2-этилгексил)фосфат никеля ($\text{Ni}(\text{D2EGF})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) имеет жидкокристаллическую структуру и образует жидкие кристаллы в смеси с алифатическими спиртами, например этанолом и октанолом [12]. На рис. 6 представлена фазовая диаграмма системы ди(2-этилгексил)фосфат никеля—Д2ЭГФК—декан при 20 °С, на которой выделена область существования жидких кристаллов.

Вязкость жидких кристаллов в системе $\text{Ni}(\text{D2EGF})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ —Д2ЭГФК—декан составляет сотни Па·с, в то время как вязкость не обладающих двойным лучепреломлением растворов на порядок ниже (рис. 7). Кривые течения соответствуют вязким неньютоновским жидкостям, при уменьшении механической нагрузки структура системы практически полностью восстанавливается. При близости значений вязкости поведение изученных жидких кристаллов и гелей существенно отличается: структура органоделей ди(2-этилгексил)фосфата тербия необратимо разрушается при механической нагрузке, а структура жидких кристаллов ди(2-этилгексил)фосфата никеля восстанавливается. Это объясняется тем, что микроэмульсии и жидкие кристаллы являются термодинамически стабильными фазами, а исследованные органодели — квазиравновесные системы, при длительном стоянии гелей наблюдается образование, рост и последующее отделение кристаллов.

Образование жидких кристаллов возможно и в области границы раздела "масло—вода" в ходе экстракции никеля Д2ЭГФК. Поскольку жидкие кристаллы в системе $\text{Ni}(\text{D2EGF})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ —Д2ЭГФК—декан существуют в области высоких (выше 75 % (мас.)) концентраций ди(2-этилгексил)фосфата никеля (см. рис. 6), то можно ожидать образования жидких кристаллов в межфазной области при контакте концентрированных водных растворов солей никеля с растворами Д2ЭГФК в условиях недостатка экстрагента.

На рис. 8 представлена микрофотография участка межфазной области при контакте 1,5 М водного раствора сульфата никеля и 0,3 М раствора

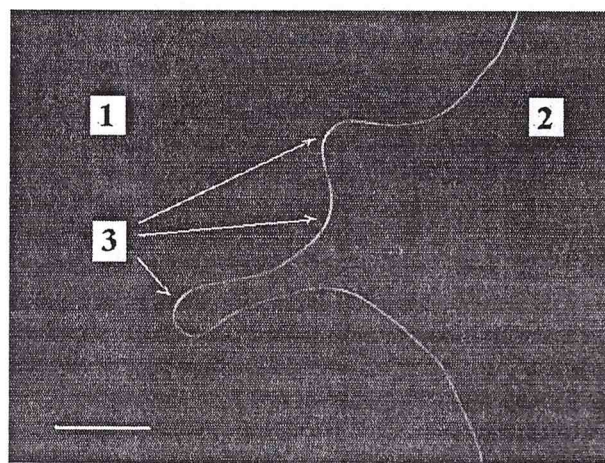


Рис. 8. Микрофотография межфазной области при контакте раствора Д2ЭГФК в декане (фаза 1) с 1,5 М водным раствором NiSO_4 (фаза 2); предполагаемые участки образования жидкокристаллической фазы (3)

Д2ЭГФК в декане через 5 мин после контакта фаз (длина отрезка 100 мкм). При исследовании под поляризационным микроскопом (поляроиды скрещены) видно, что межфазная граница неоднородна, отдельные участки ярче других. Можно предположить, что на этих участках образуется жидкокристаллическая фаза ди(2-этилгексил)фосфата никеля. Характерно, что такая жидкокристаллическая фаза возникает на искривленных участках межфазной границы, на которых процессы диффузии, химической реакции и последующего структурообразования происходят наиболее интенсивно. Отметим, что в системе нитрат тербия—Д2ЭГФК—декан—вода наиболее интенсивное структурообразование наблюдалось также на искривленных участках межфазной границы.

Таким образом, на примере систем с Д2ЭГФК и соединениями металлов было продемонстрировано разнообразие дисперсных структур, возникающих в экстракционных системах в объеме фаз и в межфазной области. Эти структуры отличаются механизмом своего образования — ассоциация молекул ПАВ или гидролитическая полимеризация; устойчивостью — термодинамически стабильные микроэмульсионная и жидкокристаллическая фазы или квазиравновесные, кинетически стабильные гели, физико-химическими свойствами, например вязкостью и способностью к обратимому или необратимому механическому разрушению.

Знание того, какая именно дисперсная структура преимущественно образуется в данной экстракционной системе, позволит более точно и эффективно предотвращать нежелательное структурообразование. Вместе с тем, отдельные дисперсные структуры могут использоваться в экстракционных и смежных с ними процессах. Известно, например, применение мицелл и обратных микроэмульсий для извлечения и разделения органических и неорганических веществ методом мицеллярной экстракции [22, 23].

Предложено использовать прямые микроэмульсии ди(2-этилгексил)фосфата натрия для селективного извлечения металлов из частиц твердой фазы — микроэмульсионного выщелачивания [24]. В целом применение наноструктурированных сред, таких как мицеллы, микроэмульсии, жидкие кристаллы, суспензии и гели наночастиц, может оказаться перспективным для разработки новых процессов в химической технологии.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант 04-03-32789).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Структурообразование и межфазные явления в системах жидкость—жидкость. Сб. научных трудов / Отв. ред. Е. Ю. Юртов. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2001. 460 с.
2. Тарасов В. В., Ягодин Г. А., Пичугин А. А. Кинетика экстракции неорганических веществ // Итоги науки и техники, сер. "Неорганическая химия". М.: ВИНТИ, 1984. Т. 11. 171 с.
3. Hughes M. A. On the direct observation of films formed at a liquid-liquid interface during the extraction of metals // Hydrometallurgy. 1978. V. 3. N 1. P. 85—90.
4. Osseo-Asare K. Microemulsion and the third phase formation // Proc. of the International Solvent Extraction Conference. ISEC 2002. Cape Town. South Africa, 17—21 March 2002, V. 1. P. 118—124.
5. Ritcey G. M. Crud in solvent extraction processing — a review of causes and treatment // Hydrometallurgy. 1980. V. 5. N 2—3. P. 97—107.
6. Zimmer E., Borchard J. Crud formation in the PUREX and THOREX processes // Nuclear Technology. 1986. V. 75. N 3. P. 332—337.
7. Sugai H., Munakata K. Destruction of emulsions stabilized by precipitates of zirconium and tributyl phosphate degradation products // Nuclear Technology. 1992. V. 99. N 2. P. 235—241.
8. Розен А. М., Захаркин Б. С., Непарокомов Э. А. и др. Фильтрация растворов радиохимической технологии // Атомная энергия. 1992. Т. 72. Вып. 5. С. 436—440.
9. Markov G. S., Moshkov M. M., Shcherbakov V. A. The behavior of silicic acid and extractant radiolysis products in the extraction processes of spent nuclear fuel reprocessing // Solvent Extraction in the Process Industries. Proc. Int. Solvent Extraction Conf (ISEC'93), York, UK, 9—15 September 1993. P. 1531—1537.
10. Fletcher A. W., Gage R. C. Dealing with a sticky crud problem in solvent extraction // Hydrometallurgy, 1985. V. 15. N 1. P. 5—9.
12. Liu J.-S., Lan Z.-Y., Oiu G.-Z., Wang D.-Z. Mechanism of crud formation in copper solvent extraction // Journal of Central South University of Technology (English Edition). 2002. V. 9. N 3. P. 169—172.
13. Юртов Е. В., Мурашова Н. М. Гелеобразование в экстракционных системах с алкилфосфатами меди(II) и неодима(III) // ЖПХ. 2002. Т. 75. Вып. 7. С. 1081—1085.
14. Юртов Е. В., Мурашова Н. М. Структурообразование в экстракционных системах с ди(2-этилгексил)фосфорной кислотой и соединениями металлов // ЖНХ. 2003. Т. 48. № 7. С. 1209—1215.
15. Юртов Е. В., Мурашова Н. М. Фазовые равновесия и неравновесные структуры в системе ди(2-этилгексил)фосфат натрия—декан—вода // Коллоидный журнал. 2004. Т. 66. № 5. С. 702—707.
16. Соловкин А. С., Ягодин Г. А. Экстракционная химия циркония и гафния. Часть 1. Итоги науки. Сер. Химия. Вып. 14. М.: ВИНТИ, 1969. 74 с.
17. Кизим Н. Ф., Ларьков А. П. Формирование межфазной пленки при экстракции РЗЭ растворами ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты // Радиохимия. 1991. № 1. С. 49.
18. Yu Z.-J., Neuman R. D. Reversed micellar solution-to-bicontinuous microemulsion transition in sodium bis(2-ethylhexyl)phosphate/n-heptane-water system // Langmuir. 1995. V. 11. N 4. P. 1081—1086.
19. Paatero E., Sjöblom J. Phase behavior in metal extraction systems // Hydrometallurgy. 1990. V. 25. N 2. P. 231—256.
20. Чекмарев А. М., Синегрибова О. А., Кушнерев А. В. и др. // Коллоидный журнал. 1997. Т. 59. № 3. С. 399—402.
21. Trifonov Yu. I., Legin E. K., Suglov D. N. Polymerization and solvation of rare-earth di(2-ethylhexyl)phosphates / Solvent Extraction. 1990. Proc. Int. Solvent Extraction Conf. (ISEC'90). Kyoto, Japan, 16—21 July 1990. P. 279—284.
22. Пелицетти Э., Прамауро Э., Минеро К. Упорядоченные ансамбли в химическом разделении и анализе // Росс. хим. журнал. 1995. Т. 39, № 1. С. 129—138.
23. Osseo-Asare K. Enhanced solvent extraction with water-in-oil microemulsions // Separation Science and Technology. 1988. V. 23. N 12—13. P. 1269—1284.
24. Юртов Е. В., Мурашова Н. М., Симонов А. И. Микроэмульсионное выщелачивание меди // Хим. технология. 2004. № 8. С. 35—39.