

УДК 543.2, 542.61, 611.185.1

В.А. Дорошук, Н.А. Гонга, С.А. Куличенко

ФЕНОЛ-ИНДУЦИРОВАННАЯ МИЦЕЛЛЯРНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ФАЗАМИ НЕИОННОГО ПАВ TRITON X-100

Исследовано влияние алифатических монокарбоновых кислот на параметры фазообразования в традиционной и фенол-индуцированной мицеллярно-экстракционных системах на основе неионного поверхностно-активного вещества (ПАВ) Triton X-100. Изучено влияние гидрофобности карбоновых кислот на их распределение между водной и мицеллярными фазами Triton X-100. Проведено разделение исследованных субстратов на группы гидрофобности. На основе расчета свободной энергии пересольватации молекулярных фрагментов кислот показаны принципиальные различия фенол-индуцированной и традиционной мицеллярной экстракции при нагревании.

В последнее время способность неионных поверхностно-активных веществ (НПАВ) образовывать гетерофазные системы при температуре помутнения все чаще применяется в практике анализа для мицеллярно-экстракционного концентрирования и разделения микрокомпонентов [1—3]. Растворимость НПАВ в воде обусловлена образованием водородных связей между атомами кислорода полиоксиэтиленовой цепи и молекулами воды [4]. При нагревании водных растворов НПАВ выше некоторой температуры, температуры помутнения (T_p), эти связи разрушаются и в системе происходит фазовое расслоение. В результате образуются две фазы: сформированная крупными гидратированными мицеллами — "мицеллярная фаза" НПАВ и водно-мицеллярный раствор с концентрацией неионного ПАВ, близкой к критической концентрации мицеллообразования. Для концентрирования микрокомпонентов используется мицеллярная фаза [5, 6]. При сравнении с экстракцией органическими растворителями мицеллярная экстракция характеризуется рядом имманентных преимуществ, в частности, обеспечивает высокие коэффициенты концентрирования и легко сочетается с основными физико-химическими методами определения. Кроме того, "организованность" мицеллярной фазы на микроуровне предоставляет дополнительные возможности повышения избирательности извлечения субстратов [7—9]. Однако необходимость нагревания таких систем сужает круг определяемых микрокомпонентов вследствие вероятности протекания гидролиза, испарения, термического разложения и др. [2]. Поэтому поиск рациональных гидротропных добавок, введение которых

в растворы неионных ПАВ снижает температуру помутнения, представляется целесообразным и оправданным. Одним из наиболее активных гидротропов является фенол, что позволяет рассматривать низкотемпературную фенол-индуцированную мицеллярную экстракцию как самостоятельный метод со своими преимуществами и наиболее подходящими объектами концентрирования [10—12]. Следует отметить, что такой вариант мицеллярной экстракции изучен мало, ряд аспектов распределения субстратов между водной и мицеллярной фазой в присутствии фенола не исследовался вообще. Поэтому изучение влияния гидрофобности, заряда и структуры субстратов на параметры извлечения позволит расширить возможности и оптимизировать применение фенол-индуцированной мицеллярной экстракции в практике анализа.

Алифатические монокарбоновые кислоты являются удобным объектом исследования влияния общей гидрофобности субстрата на параметры межфазового распределения в экстракционных системах [13]. Закономерности распределения кислот в системе вода—органический растворитель и вода—мицеллярная фаза НПАВ при нагревании хорошо изучены [13, 14]. При этом применение аддитивной модели экстракции позволило для таких систем оценить не только инкременты молекулярных фрагментов карбоновых кислот в коэффициенты распределения, но и рассчитать энергию их пересольватации при межфазовых переходах. Сопоставление энергии пересольватации субстратов для различных систем позволяет обобщить специфику и отличия соответствующих вариантов экстракции и, таким образом, рационализировать

© В.А. Дорошук, Н.А. Гонга, С.А. Куличенко, 2008

их применение в практике концентрирования.

Цель работы — изучение влияния основных факторов на фенол-индуцированное мицеллярно-экстракционное извлечение алифатических монокарбоновых кислот и расчет термодинамических параметров их межфазного распределения в системе.

В качестве неионного ПАВ в работе использовали препарат Triton X-100 (Merck), представляющий собой полиоксиэтилированный изооктилфенол со средним числом олигомерных звеньев $n=10$. Выбор Triton X-100 обусловлен его способностью к более быстрому, по сравнению с другими НПАВ, формированию фаз при нагревании растворов, компактностью и приемлемой вязкостью формируемой мицеллярной фазы. Кроме того, в аналитической практике мицеллярной экстракции Triton X-100 является наиболее часто используемым препаратом. Для работы выбраны: фенол квалификации ч.д.а., алифатические монокарбоновые кислоты общей формулы $C_nH_{n+1}COOH$ с $n=3—12$, причем жидкие карбоновые кислоты — марки ч.д.а., твердые — ч. Последние дополнительно очищали перекристаллизацией из водно-этанольных смесей.

Рабочие растворы Triton X-100 и фенола готовили растворением точной навески в дистиллированной воде, карбоновых кислот — растворением точной навески препаратов в водном растворе НПАВ. Требуемую кислотность устанавливали добавлением растворов соляной кислоты или гидроксида калия.

Спектры поглощения растворов измеряли на спектрофотометре СФ-46 и фотоколориметре КФК-3. Кислотность растворов контролировали с помощью рН-метра рН-340 со стеклянным электродом ЭСЛ-43-07.

Охлажденные до 3 °С растворы НПАВ известной концентрации, содержащие все необходимые компоненты (фенол, кислота-щелочь), помещали в калиброванные мерные цилиндры объемом 10 мл, закрепляли в штативе и нагревали до температуры помутнения. Температуру растворов контролировали с помощью термометров, погруженных в цилиндры и непосредственно в баню. Нагревание растворов проводили со скоростью ~1 °С/мин. Температуру помутнения фиксировали при появлении характерной опалесценции. Поскольку плотность мицеллярной фазы несколько выше плотности воды, образующаяся фаза НПАВ собиралась на дне цилиндра. По достижении в системе равновесия измеряли объем сформированных фаз и проводили их разделение декантацией.

Распределение карбоновых кислот контролировали рН-метрическим титрованием их растворов до и после расслоения фаз, а также титрованием мицеллярной фазы после ее разведения [15]. На основе полученных данных рассчитывали степень извлечения (R) и коэффициент распределения (D) кислот в системе вода—фаза Triton X-100. Значения D определяли с учетом объемов мицеллярных фаз НПАВ. Мицеллярную экстракцию проводили при рН 2, что обеспечивало нахождение всех кислот в молекулярной форме.

Распределение НПАВ между водной и мицеллярной фазой контролировали спектрофотометрически по реакции с ассоциатом малахитового зеленого с додецилсульфат-анионом [16].

Общую свободную энергию пересольватации карбоновых кислот и соответствующих молекулярных фрагментов (метиленовых и карбоксильных групп) при мицеллярной экстракции рассчитывали согласно [13].

На первом этапе работы было исследовано влияние добавок фенола и карбоновых кислот на параметры фазообразования в водных растворах Triton X-100. Постановка такого эксперимента позволила корректно измерять степени извлечения и коэффициенты распределения кислот в исследуемых мицеллярно-экстракционных системах.

Фазовое расслоение в растворах Triton X100 в присутствии фенола. Введение фенола в растворы НПАВ существенно снижает температуру помутнения. Так, добавление 0.25 % фенола снижает температуру помутнения 2 %-го раствора Triton X-100 с 66 до 56 °С (рис. 1, кривая 1). При дальнейшем увеличении содержания фенола до 1.25 % температура помутнения уменьшается до 12 °С. При $C_{Ph-OH} \geq 1.5$ % величина $T_{п}$ практически не изменяется и зависимость $T_{п} = f(C_{Ph-OH})$

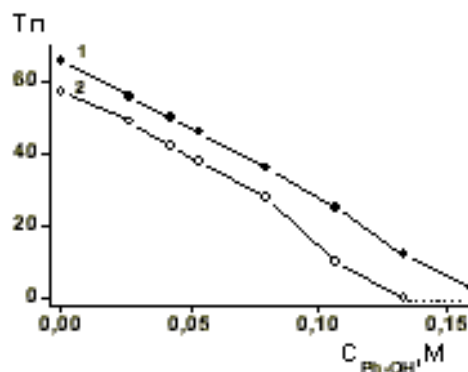


Рис. 1. Зависимость температуры помутнения растворов Triton X-100 от концентрации фенола в отсутствие (1) и в присутствии (2) капроновой кислоты. $C_{TX-100} = 2$ %, $C_{HA} = 0.01$ M, рН 2.

выходит на плато при $T_{п} = 3 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Аналогичные зависимости получены и при другом содержании Triton X-100 в растворе. Снижение температуры помутнения в растворах НПАВ в присутствии фенола объясняется образованием водородных связей между гидроксигруппой фенола и атомом кислорода полиоксиэтиленовой цепи, что обуславливает уменьшение гидратации НПАВ и, соответственно, увеличение его гидрофобности. В отличие от температуры помутнения добавки фенола в широком концентрационном интервале на объем мицеллярной фазы Triton X-100 практически не влияют.

Экстракционная способность мицеллярной фазы НПАВ существенно зависит от содержания в ней воды. Поэтому в работе оценили эффективные числа гидратации (Чг) мицеллярных фаз Triton X-100 в присутствии фенола, которые определяют количество молекул воды, приходящихся на один атом кислорода полиоксиэтиленовой цепи молекулы неионного ПАВ в мицеллярной фазе после фазового расслоения [11]. Установлено, что добавки фенола уменьшают гидратацию формирующихся мицеллярных фаз. Так, добавки 0.5 % гидротропа уменьшают значение Чг фаз, образованных из 1 %-го раствора Triton X-100 с 11.3 до 4.0. Аналогичная тенденция наблюдалась и для более концентрированных растворов НПАВ. Дальнейшее увеличение концентрации фенола в широком диапазоне на гидратацию мицеллярных фаз практически не влияет и значения Чг не изменяются.

Следует отметить, что при повышении содержания Triton X-100 в растворе при постоянной концентрации фенола наблюдается возрастание чисел гидратации. Так, при $C_{\text{Ph-OH}} = 0.5 \text{ \%}$ увеличение концентрации НПАВ с 1 до 2 % приводит к двукратному росту значений Чг от 4.0 до 7.6.

Таким образом, в общем случае введение фенола в водные растворы Triton X-100 ведет к гидрофобизации образуемых при температуре помутнения мицеллярных фаз, а повышение содержания в системе НПАВ — к их гидрофилизации.

Влияние карбоновых кислот на параметры фазообразования в растворах Triton X-100. Температура помутнения является чувствительным параметром к введению в мицеллярно-экстракционную систему субстратов различной гидрофобности [14]. Установлено, что введение карбоновых кислот в растворы индивидуального Triton X-100 снижает температуру помутнения в системе. При этом с увеличением длины углеводородного радикала карбоновых кислот их способность снижать температуру помутнения увеличивается, (рис. 2, кривая 1). Так, в присутствии масляной кисло-

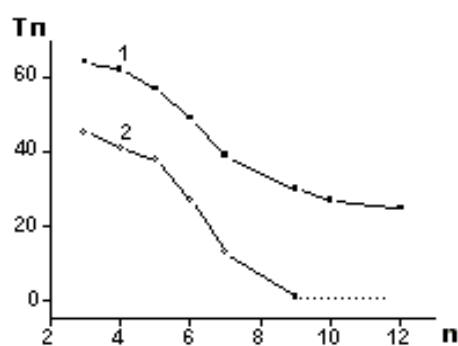


Рис. 2. Зависимость температуры помутнения растворов Triton X-100 от числа атомов углерода в углеводородном радикале карбоновых кислот в отсутствие (1) и в присутствии (2) фенола. $C_{\text{TX-100}} = 2 \text{ \%}$, $C_{\text{HA}} = 0.01 \text{ M}$, $C_{\text{Ph-OH}} = 0.5 \text{ \%}$, pH 2.

ты ($n=3$) помутнение 2 %-го раствора Triton X-100 наблюдается при $64 \text{ }^{\circ}\text{C}$, а при работе с ундекановой кислотой ($n=10$) температура помутнения уменьшается до $27 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Уменьшение температуры помутнения растворов Triton X-100 в присутствии карбоновых кислот можно объяснить образованием смешанных гидрофобных мицелл НПАВ—карбоновая кислота. Вместе с этим изменение гидрофобности карбоновых кислот на объем формирующейся мицеллярной фазы Triton X-100 практически не влияет.

Анализ приведенной на рис. 2 зависимости температуры помутнения растворов Triton X-100 от числа атомов углерода в радикале карбоновых кислот позволяет разделить их на две группы гидрофобности с разным характером влияния на $T_{п}$. Первую условно выделенную группу составляют гидрофильные кислоты с $n \leq 6$, которые слабо влияют на величину $T_{п}$. Ко второй группе можно отнести более гидрофобные кислоты с $6 \leq n \leq 12$, в присутствии которых температура помутнения растворов Triton X-100 существенно уменьшается. Анализ соответствующей дифференциальной зависимости $dT_{п}/dn = f(n)$ подтверждает правомерность такого разделения карбоновых кислот. Следует отметить, что разделение органических субстратов по группам гидрофобности имеет универсальный характер, и проведено для разных типов организованных систем на основе НПАВ [14].

В присутствии добавок фенола зависимость $T_{п}=f(n)$ не изменяет свой характер и возможность разделения карбоновых кислот по группам гидрофобности сохраняется (рис. 2, кривая 2). При этом добавки как фенола, так и кислот температуру помутнения снижают и их взаимное влияние близко к аддитивному. В присутствии фенола зави-

симось $T_{\Pi} = f(n)$ приблизительно одинаково смещена в сторону меньших температур.

Объем образующейся в присутствии фенола мицеллярной фазы оказался более чувствительным параметром к изменению гидрофобности карбоновых кислот. Так, в присутствии кислот с $n = 4$ — 6 объем мицеллярной фазы не изменяется и составляет 0.7 мл ($C_{\text{Ph-OH}} = 0.5\%$). Дальнейшее увеличение длины углеводородного радикала карбоновых кислот способствует увеличению объема мицеллярной фазы и при $n = 12$ значение $V_{\text{МФ}}$ возрастает до 1.6 мл.

Исследование влияния общих концентрационных условий на параметры фазового расслоения в изученных системах позволило обобщить тенденции изменения температуры помутнения и объема мицеллярных фаз. Так, с увеличением содержания карбоновых кислот в растворе Triton X-100 температура помутнения монотонно уменьшается (рис. 3, а). Например, при увеличении концентрации энантовой кислоты с 0.001 до 0.01 М величина T_{Π} уменьшается с 63 до 48 °С. Введение в исследуемую систему небольших количеств фенола приводит к дополнительному уменьшению температуры помутнения, однако характер кривых $T_{\Pi} = f(C_{\text{HA}})$ остается неизменным (рис. 3, б). При этом повышение содержания карбоновых кислот на объем формирующейся мицеллярной фазы Triton X-100 практически не влияет.

С другой стороны, увеличение концентрации фенола в растворе приводит к постепенному уменьшению температуры помутнения и зависимость $T_{\Pi} = f(C_{\text{Ph-OH}})$ выходит на плато при $T_{\Pi} = 3$ °С (рис. 1, кривая 2). При этом на объем мицеллярной фазы Triton X-100 добавки фенола в широком концентрационном интервале практически не влияют.

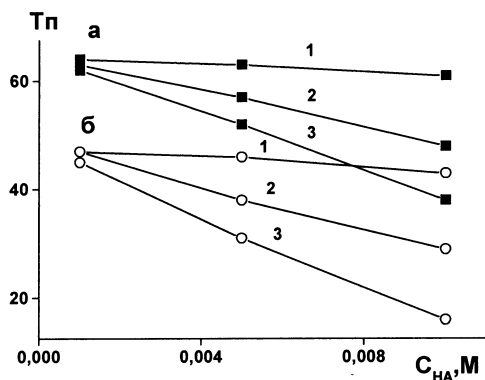


Рис. 3. Зависимость температуры помутнения растворов Triton X-100 от концентрации капроновой (1), энантовой (2) и каприловой (3) кислот в отсутствие (а) и в присутствии (б) фенола. $C_{\text{TХ-100}} = 2\%$, $C_{\text{Ph-OH}} = 0.5\%$, pH 2.

С увеличением концентрации НПАВ ($C_{\text{Ph-OH}} = \text{const}$, $C_{\text{HA}} = \text{const}$) температура помутнения и объем мицеллярной фазы возрастают. Логично, что увеличение содержания в системе НПАВ по отношению к карбоновой кислоте и фенолу приводит к увеличению гидратации мицеллярной фазы и, соответственно, возрастанию температуры помутнения (рис. 4).

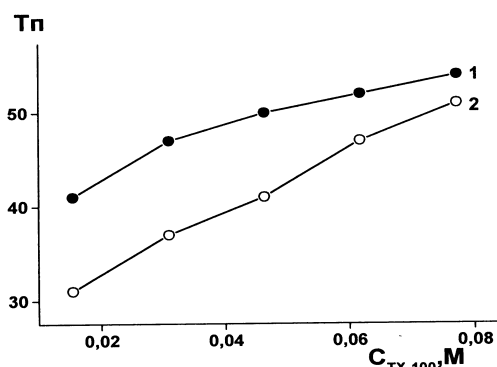


Рис. 4. Зависимость температуры помутнения от концентрации Triton X-100 в присутствии фенола (1) и капроновой кислоты (2). $C_{\text{Ph-OH}} = 0.5\%$, $C_{\text{HA}} = 0.01$ М, pH 2.

Межфазовое распределение карбоновых кислот в мицеллярно-экстракционных системах НПАВ. Гидрофобность и концентрация карбоновых кислот влияют не только на параметры фазового разделения в растворах Triton X-100, но и на степень их извлечения в фазу НПАВ. Характер зависимости $R = f(n)$ для карбоновых кислот в традиционной мицеллярно-экстракционной системе при нагревании подтверждает возможность условного их разделения на две группы гидрофобности. Так, с увеличением длины углеводородного радикала карбоновых кислот степень их извлечения монотонно возрастает. В частности, при переходе от масляной к каприловой кислоте степень их извлечения возрастает с 26 до 73 %. Однако с увеличением гидрофобности карбоновых кислот второй группы ($n > 6$) степень их извлечения возрастает меньше. Аналогичный вид кривой $R = f(n)$ получен и для фенол-индуцированных мицеллярно-экстракционных систем (рис. 5). Степень извлечения гидрофильных кислот в температурно-индуцированной и фенол-индуцированной системах практически одинаковы. Другими словами, добавки фенола на параметры межфазового распределения кислот первой условно выделенной группы не влияют. Однако эффективность извлечения более гидрофобных кислот с $n > 6$ в присутствии фенола оказалась несколько выше. Так, в услови-

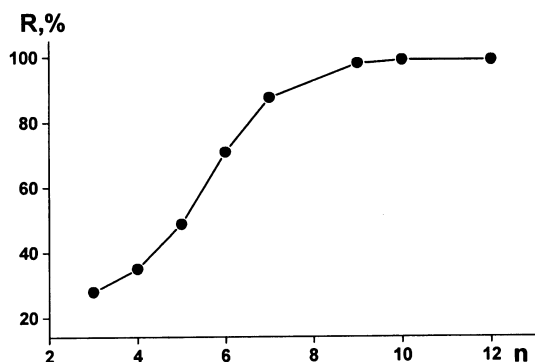


Рис. 5. Зависимость степени извлечения карбоновых кислот от числа атомов углерода в их углеводородном радикале в присутствии фенола. $C_{\text{ТХ-100}} = 2\%$, $C_{\text{НА}} = 0.01\text{ М}$, $C_{\text{Ph-OH}} = 0.5\%$, $\text{pH} = 2$, $V_0 = 10\text{ мл}$.

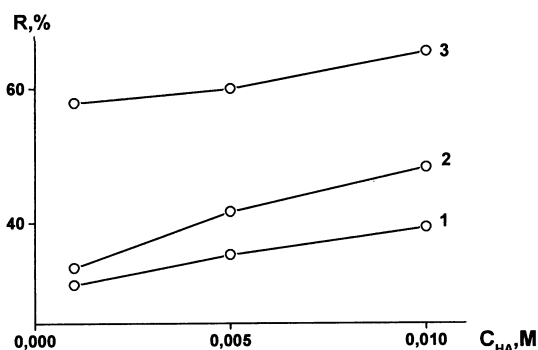


Рис. 6. Зависимость степени извлечения валерьяновой (1), капроновой (2) и энантовой (3) кислот от их концентрации. $C_{\text{ТХ-100}} = 2\%$, $C_{\text{Ph-OH}} = 0.5\%$, $\text{pH} = 2$, $V_0 = 10\text{ мл}$.

ях эксперимента наблюдалось практически полное ($R > 99\%$) извлечение каприновой, ундекановой и тридекановой кислот при введении в систему 0.25% фенола. В отсутствие гидротропной добавки эффективность извлечения длинноцепочечных карбоновых кислот была несколько меньше. Повышение эффективности извлечения гидрофобных субстратов хорошо согласуется с гидрофобизацией формирующейся в присутствии фенола мицеллярной фазы и, соответственно, понижением чисел ее гидратации.

На примере валерьяновой, капроновой и энантовой кислот показано, что увеличение концентрации кислоты повышает эффективность их извлечения фазами Triton X-100. Так, с увеличением концентрации валерьяновой кислоты в исходном растворе от 0.001 до 0.01 М степень извлечения увеличивается от 25 до 42% . При добавлении гидротропной добавки фенола характер зависимостей $R = f(C_{\text{НА}})$ остается неизменным (рис. 6).

Степень извлечения карбоновых кислот в ми-

целлярную фазу зависит также от содержания неионного ПАВ в исходном растворе. Так, при увеличении концентрации Triton X-100 эффективность извлечения капроновой кислоты за счет увеличения объема формирующейся мицеллярной фазы возрастает, однако и для 5% -го раствора НПАВ полное извлечение умеренно гидрофобной кислоты не достигается.

Отличие распределения карбоновых кислот в традиционной и фенол-индуцированной мицеллярно-экстракционных системах четко прослеживается при расчете свободной энергии пересольватации молекулярных фрагментов кислот при их переходе в мицеллярную фазу.

Для расчета свободной энергии пересольватации карбоновых кислот строили зависимости $\lg D_{\text{НА}} = f(C_{\text{НА}})$ и экстраполяцией при $C_{\text{НА}} = 0$ находили константу экстракции кислоты (K_{ex}).

В общем случае с увеличением числа атомов углерода в углеводородном радикале карбоновых кислот константа экстракции возрастает и зависимости $\lg K_{\text{ex}} = f(n)$ состоят из двух линейных участков, что соответствует предложенному выше разделению изученных субстратов на группы гидрофобности. Возможность такого разделения субстратов является следствием "организованности" фазы НПАВ и специфическим отличием мицеллярной экстракции от классической экстракции органическими растворителями.

Угол наклона линейных участков зависимостей $\lg K_{\text{ex}} = f(n)$, полученных в отсутствие и в присутствии фенола, разный. Это указывает на различие термодинамических параметров распределения кислот в изученных мицеллярно-экстракционных системах.

На основе полученных данных, согласно методике, предложенной в [13], рассчитали свободную энергию пересольватации метиленового фрагмента (ΔG_{CH_2}) и карбоксильной группы (ΔG_{COOH}) при мицеллярной экстракции алифатических монокарбоновых кислот. Анализ данных таблицы показывает, что при переходе от гидрофильных субстратов к гидрофобным значение инкремента ΔG_{CH_2} уменьшается, а ΔG_{COOH} — увеличивается в несколько раз. Следует отметить, что введение фенола практически не влияет на термодинамические параметры межфазового распределения гидрофильных кислот (таблица). И наоборот, добавки в мицеллярно-экстракционную систему гидротропа увеличивают эффективность извлечения гидрофобного метиленового фрагмента и существенно ухудшают переход в фазу НПАВ гидрофильной карбоксильной группы гидрофобных кис-

Свободная энергия пересольватации (кДж/моль) молекулярных фрагментов карбоновых кислот при мицеллярной экстракции

| <i>n</i> | ΔG_{CH_2} | ΔG_{COOH} |
|----------------------|--------------------------|--------------------------|
| Triton X-100 | | |
| 4-5 | -0.3 | -2.6 |
| 5-7 | -2.1 | 5.8 |
| Triton X-100 + фенол | | |
| 4-5 | -0.2 | -3.4 |
| 5-7 | -2.9 | 10.1 |

лот второй условно выделенной группы. Полученные результаты, бесспорно, указывают на гидрофобизацию мицеллярной фазы НПАВ в присутствии фенола и показывают целесообразность использования фенол-индуцированного варианта мицеллярной экстракции для концентрирования высокогидрофобных субстратов.

Найденные значения ΔG_{CH_2} при мицеллярной экстракции гидрофильных карбоновых кислот оказались несколько больше, а для кислот с $n = 5-7$ близкими к значениям, полученным при традиционной экстракции растворителями, для которой величина ΔG_{CH_2} изменяется в интервале $(-2.95-3.45)$ кДж/моль [13]. С другой стороны, рассчитанное значение ΔG_{COOH} для первой группы кислот оказалось намного меньше, чем при использовании органических растворителей, для которых величина ΔG_{COOH} изменяется в пределах $(4.9-18.5)$ кДж/моль [13].

Таким образом, в работе исследовано влияние концентрационных условий и гидрофобности карбоновых кислот на параметры их распределения в мицеллярно-экстракционных системах на основе неионного ПАВ Triton X-100. Проведено разделение изученных кислот на группы гидрофобности, характеризующиеся различными макро- и термодинамическими параметрами межфазового распределения. Показано, что гидротропные добавки фенола в мицеллярно-экстракционную систему НПАВ увеличивают эффективность извлечения гидрофобных субстратов.

РЕЗЮМЕ. Вивчено вплив аліфатичних монокарбонових кислот на параметри фазоутворення у традиційній і фенол-індукованій міцелярно-екстракційних системах на основі неіонної поверхнево-активної речовини

(ПАВ) Triton X-100. Вивчено вплив гідрофобності карбонових кислот на їх розподіл між водною і мицеллярними фазами Triton X-100. Проведено поділ вивчених субстратів на групи гідрофобності. На основі розрахунку вільної енергії пересольватції молекулярних фрагментів кислот показані принципові відмінності фенол-індукованої і традиційної міцелярної екстракції при нагріванні.

SUMMARY. Influence of aliphatic monocarboxylic acids on the parameters of phase formation in traditional and phenol-induced micellar-extraction systems is investigated on the basis of non-ionic surfactants Triton X-100. Influence of hydrophobicity of the carboxylic acids on their distribution between of the water and surfactant-rich phases of Triton X-100 is investigated. Division of the investigated substrata into the groups of hydrophobicity is carried out. On the basis of calculation of the solvation free energy of molecular fragments of acids the difference of phenol — induced and traditional micellar extraction are shown at heating.

1. Штыков С.Н. // Журн. аналит. химии. -2002. -**57**, № 10. -С. 1018—1028.
2. Quina F.H., Hinze W.L. // Ind. Eng. Chem. Res. -1999. -**38**, № 11. -P. 4150—4168.
3. Hinze W.L., Pramauro E. // CRC Crit. Rev. Anal. Chem. -1993. -**24**, № 2. -P. 133—177.
4. Inoue T., Ohmura H., Murata D. // J. Colloid Interface Sci. -2003. -**258**. -P. 374—382.
5. Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н. // Поверхностно-активные вещества. -М.: Наука, 1991.
6. Шенфельд Н. Поверхностно-активные вещества на основе оксида этилена / Пер. с нем. -М.: Химия, 1982.
7. Дорошук В.А., Куличенко С.А. // Журн. аналит. химии. -2005. -**60**, № 5. -С. 458—463.
8. Doroschuk V.O., Lelyushok S.O., Ishchenko V.B., Kulichenko S.A. // Talanta. -2004. -**64**, № 4. -P. 853—856.
9. Shariati S., Yamini Y. // J. Colloid Interface Sci. -2006. -**298**, № 1. -P. 419—425.
10. Briganti G., Puvvada S., Blankschtein D. // J. Phys. Chem. -1991. -**95**, № 22. -P. 8989—8995.
11. Zhao G., Chen S.B. // Langmuir. -2006. -**22**. -P. 9129—9134.
12. Wang Z., Zhao F., Li D. // Colloids Surfaces. -2003. -**216**, № 1-3. -P. 207—214.
13. Чарыков А.К., Осипов Н.Н. Карбоновые кислоты и карбоксилатные комплексы в химическом анализе. -Л.: Химия, 1991.
14. Doroschuk V.O., Lelyushok S.O., Rakhilchuk O.O., Kulichenko S.A. // J. Colloid Interface Sci. -2006. -**1**, № 299. -P. 403—409.
15. Павловская Е.М., Чарыков А.К., Тихомиров В.И. // Журн. общ. химии. -1976. -**46**, № 1. -С. 2425—2430.
16. Сухан В.В., Куличенко С.А., Максимюк Е.Г., Доленко С.А. // Изв. вузов. Хим. и хим. технол. -1991. -**34**, № 6. -С. 41—44.