ДИАМЕТР КАПЕЛЬ ОБРАТНЫХ МИКРОЭМУЛЬСИЙ ДИ-(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)ФОСФАТА НАТРИЯ И ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ И МЕТОДЫ РАСЧЕТА

А.С. Полякова, Н.М. Мурашова

Анастасия Сергеевна Полякова *, Наталья Михайловна Мурашова

Кафедра наноматериалов и нанотехнологии, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, Российская Федерация, 125047 E-mail: anast.polya@gmail.com *, namur_home@mail.ru

Работа посвящена исследованию зависимостей диаметра капель обратных микроэмульсий в системах ди-(2-этилгексил)фосфат натрия – декан – вода и додецилсульфат натрия – бутанол-1 – декан – вода от содержания воды в системе. Методом динамического светорассеяния определен гидродинамический диаметр капель микроэмульсий: для системы ди-(2-этилгексил)фосфат натрия – декан – вода он растет от 5,9 до 9,7 нм при увеличении мольного соотношения воды и ди-(2-этилгексил)фосфата натрия от 5,0 до 20,0; для системы додецилсульфат натрия – бутанол-1 – декан – вода диаметр возрастает от 2,4 до 8,6 нм с увеличением мольного соотношения воды и додецилсульфата натрия от 7,5 до 30,0. Зависимость диаметра (d) от мольного соотношения воды и поверхностно-активного вещества (W) является линейной. Проанализирована возможность расчета диаметра капель микроэмульсии на основе экспериментальных данных по величине плошади на межфазной граниие «водамасло», приходящейся на одну молекулу ПАВ, и литературных данных по величинам молярных объемов. Показано, что для описания зависимости диаметра капель микроэмульсии от содержания воды в системе ДСH – бутанол-1 – декан – вода пригодны уравнения вида d = kW + b, где k и b рассчитываются на основе величины площади, приходящейся на одну молекулу ПАВ на межфазной границе, которое можно получить из экспериментальных данных по межфазному натяжению. Значения диаметра капель микроэмульсии, рассчитанные с помощью предложенного уравнения, отличаются не более чем на 1 нм от значений, полученных методом динамического светорассеяния. Для микроэмульсии в системе Д2ЭГФNa – декан – вода величины диаметра капель, рассчитанные по рассмотренному уравнению, занижены на 1,0 - 2,5 нм относительно экспериментальных значений, в то время как наклон линий, полученных по экспериментальным данным и при расчете, практически совпадает.

Ключевые слова: микроэмульсия, ди-(2-этилгексил)фосфат натрия, додецилсульфат натрия, наноструктурированные системы

DIAMETER OF SODIUM DI-(2-ETHYLHEXYL)PHOSPHATE AND SODIUM DODECYLSULFATE REVERSE MICROEMULSION DROPLETS: EXPERIMENTAL DATA AND CALCULATION METHODS

A.S. Polyakova, N.M. Murashova

Anastasia S. Polyakova *, Nataliya M. Murashova Deparment of Nanomaterials and Nanotechnology, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Miusskaya sqr., 9, Moscow, 125047, Russia E-mail: anast.polya@gmail.com *, namur_home@mail.ru

The article is concerned with study of diameters of reverse microemulsion droplets depending on the water content in sodium bis-(2-ethylhexyl)phosphate – decane – water and sodium dodecylsulfate – butanol-1 – decane – water systems. Hydrodinamic diameters of microemulsion droplets were determined by the method of dynamic light scattering. It increases from 5.9 to 9.7 nm with an increase in the molar ratio of water and sodium bis-(2-ethylhexyl)phosphate from 5.0 to 20.0 in the sodium bis-(2-ethylhexyl)phosphate – decane – water microemulsion. Diameter of microemulsion droplets in the sodium dodecylsulfate – butanol-1 – decane – water system increases from 2.4 to 8.6 nm with an increase in the molar ratio of water and dodecylsulfate from 7.5 to 30.0. It was shown that the dependence of the diameter (d) on the water content (W) is linear. The applicability of the experimental data on the area per surfactant molecule at the "water-oil" interface and literature data on the values of molar volumes of microemulsion components to calculate the diameter of microemulsion droplets was analyzed. It was shown that the equation of the form d = kW + bis suitable for describing the dependence of the diameter of microemulsion droplets on the water content in the sodium dodecyl sulfate-butanol – 1-decane-water system. Parameters k and b of this equation are calculated using the value of the area per surfactant molecule at the "water-oil" interface, which can be obtained from experimental data on interfacial tension. Values of the diameter of microemulsion droplets calculated using the proposed equation differ by no more than 1 nm from the values obtained by dynamic light scattering. Values of the droplet diameter of microemulsion in the DEHPA – decane – water system calculated using this equation are underestimated by 1.0-2.5 nm relative to the experimental values, while the slope of the lines obtained from the experimental data and during the calculation is almost the same.

Key words: microemulsion, sodium bis-(2-ethylhexyl)phosphate, sodium dodecylsulfate, nanostructured systems

Для цитирования:

Полякова А.С., Мурашова Н.М. Диаметр капель обратных микроэмульсий ди-(2-этилгексил)фосфата натрия и додецилсульфата натрия: экспериментальные данные и методы расчета. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 2. С. 66–72

For citation:

Polyakova A.S., Murashova N.M. Diameter of sodium di-(2-ethylhexyl)phosphate and sodium dodecylsulfate reverse microemulsion droplets: experimental data and calculation methods. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [Chem-ChemTech]. 2021. V. 64. N 2. P. 66–72

ВВЕДЕНИЕ

Микроэмульсии – это термодинамически устойчивые дисперсии масла и воды, содержащие домены нанометрового размера, стабилизированные поверхностно-активными веществами. За счет наличия большой межфазной поверхности на границе «масло-вода», микроэмульсии являются перспективными наноструктурированными средами для химической технологии, в том числе для синтеза наночастиц, проведения полимеризации, жидкостной экстракции и получения покрытий с высокой удельной поверхностью методом электроосаждения [1-3].

Для жидкостной экстракции металлов можно использовать микроэмульсии, находящиеся в равновесии с водной фазой, из которой идет извлечение (микроэмульсионные системы типа Винзор II). Например, описаны микроэмульсии в системах додеканоат натрия – *н*-пентанол – гептан – водный раствор NaCl и олеат натрия – *н*-пентанол – гептан – водный раствор NaCl для экстракции Co(II) и Mn(II) [4], ди-(2-этилгексил)фосфат натрия (Д2ЭГФNа) – ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота (Д2ЭГФК) – толуол – вода и ди-(2-этилгексил)фосфат аммония (Д2ЭГФNH₄) – Д2ЭГФК – толуол – вода для извлечения Co(II) [5], Triton X-100 – триалкиламин – изоамиловый спирт – гептан – водный раствор NaCl для извлечения Re(VII) и его отделения от Mo(VI) [6], Д2ЭГФNа – Д2ЭГФК – н-октанол – гептан – вода для экстракции Th(IV) [7].

Был разработан метод извлечения металлов из твердого сырья путем его обработки экстрагентсодержащей микроэмульсией (микроэмульсионное выщелачивание). Для микроэмульсионного выщелачивания предложено использовать обратные микроэмульсии на основе анионных поверхностно-активных веществ – додецилсульфата натрия (ДСН) и ди-(2-этилгексил)фосфата натрия, содержащие катионообменный экстрагент ди-(2-этилгексил)фосфорную кислоту. Было показано, что такие микроэмульсии имеют широкую область существования по воде, и способны включать достаточно большое количество экстрагента для обеспечения высокой скорости и степени извлечения металлов [8-10].

Одной из основных характеристик, определяющих свойства микроэмульсии, является диаметр ее капель. Его величина чувствительна к изменениям концентрации воды, солюбилизированной внутри капель обратной микроэмульсии, и к концентрациям поверхностно-активных веществ, адсорбированных на межфазной границе «масло вода». Особый интерес для исследователей представляют зависимости размера капель обратной микроэмульсии от содержания воды в системе. Описаны линейные зависимости диаметра капель микроэмульсии от мольного соотношения воды и ПАВ (параметр W) вида d = kW + b с угловым коэффициентом в диапазоне 0,2-0,3 для микроэмульсий на основе анионных ПАВ бис-(2-этилгексил)сульфосукцината натрия (АОТ) или Д2ЭГФNa, либо 0,647 для микроэмульсии на основе смеси додецилсульфата натрия с неионным ПАВ Brij-35 [9, 11-13]. Представленные уравнения получены на основе экспериментальных данных по гидродинамическому диаметру капель микроэмульсии, в то же время физический смысл коэффициентов уравнений практически не рассматривается.

Целью данной работы является определение гидродинамического диаметра капель обратных микроэмульсий в системах ди-(2-этилгексил)фосфат натрия – декан – вода и додецилсульфат натрия – бутанол-1 – декан – вода при различном содержания воды и проверка возможности его расчета на основе экспериментальных данных по величине площади на межфазной границе «водамасло», приходящейся на одну молекулу ПАВ, и литературных данных по величинам молярных объемов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовались: додецилсульфат натрия (Химмед, не менее 95% основного вещества), бутанол-1 (Кемикал лайн, «чистый»), ди-(2этилгексил)фосфорная кислота (Мегск, не менее 95% основного вещества), гидроксид натрия («чистый»), декан («чистый»), бидистилированная вода.

Для приготовления микроэмульсии Д2ЭГФNa смешивали рассчитанное количество Д2ЭГФК с деканом, затем добавляли раствор NaOH в количестве, необходимом для нейтрализации Д2ЭГФК. Процесс перемешивания сопровождался разогревом смеси за счет реакции нейтрализации кислоты и щелочи и образованием оптически прозрачной микроэмульсии. Для приготовления микроэмульсии додецилсульфата натрия смешивали рассчитанные количества воды, бутанола-1, додецилсульфата натрия и декана и перемешивали до полного растворения додецилсульфата натрия и образования оптически прозрачной микроэмульсии.

Размер капель микроэмульсии определяли методом динамического рассеяния света с помощью анализатора размера частиц Zetasizer Nano ZS (Malvern, Великобритания). Измерения проводились при температуре 20 °C. Для получения статистически достоверного результата каждое измерение проводили не менее 5 раз.

Межфазное натяжение на границе «водадекан» определяли в термостатируемом сосуде при температуре 20 °С методом Вильгельми. Измерения проводили с помощью платиновой пластины Вильгельми, подвешенной на коромысле торсионных весов BT-500.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом динамического светорассеяния были определены гидродинамические диаметры капель микроэмульсии в системе Д2ЭГФNа – декан – вода, содержащей в органической фазе 1,6 моль/л Д2ЭГФNa; а также в системе ДСН – бутанол-1 – декан – вода, содержащей в органической фазе 0,4 моль/л ДСН, при мольном соотношении бутанол-1:ДСН S = 10. Выбранные диапазоны значений W соответствуют области существования обратной микроэмульсии в исследуемых системах. Средние значения гидродинамических диаметров капель, полученные в результате измерений, представлены на рис. 1 и 2 (линия 1).



Рис. 1. Гидродинамические диаметры капель микроэмульсии в системе Д2ЭГФNа – декан – вода, $W = [H_2O]/[Д2ЭГФNa]$,

```
СД2ЭГФNa = 1,6 моль/л органической фазы; T = 20 °C. 1 – экс-
периментальные данные; 2 – расчет по уравнению (10)
```

Fig. 1. Hydrodynamic diameters of microemulsion droplets in the system NaDEHP – decane – water, W = [H₂O]/[NaDEHP],
CNaDEHP = 1.6 mol/L of organic phase; T = 20 °C. 1 – experimental data; 2 – calculation using the equation (10)



Рис. 2. Гидродинамические диаметры капель микроэмульсии в системе ДСН – бутанол-1 – декан – вода, W = [H₂O]/[ДСН], СДСН = 0,4 моль/л органической фазы, S = [бутанол-1]/[ДСН] = 10, T = 20 °C. 1 – экспериментальные данные; 2 – расчет по уравнению (11)

Fig. 2. Hydrodynamic diameters of microemulsion droplets in the system SDS – butanol-1 – decane – water, W = [H₂O]/[SDS],

CNaDEHP = 0.4 mol/L of organic phase; S = [butanol-1]/[SDS] = 10; T = 20 °C. 1 – experimental data; 2 – calculation using the equation (11)

Размер капель микроэмульсии в исследуемых системах увеличивается с ростом соотношения молярных концентраций воды и ПАВ. Эти зависимости являются линейными во всем диапазоне значений W, и могут быть описаны следующими уравнениями:

- для микроэмульсии в системе Д2ЭГФNа – декан – вода

$$d = 0,23 \cdot W + 4,8 \text{ [HM]}; R^2 = 0,95; \tag{1}$$

- для микроэмульсии в системе ДСН – бутанол-1 – декан – вода

$$d = 0.26 \cdot W + 0.6 [HM]; R^2 = 0.99;$$
 (2)

Интересно рассмотреть физический смысл углового коэффициента уравнения d = f(W) и рассчитать диаметр капель микроэмульсии на основе экспериментальных данных по величине площади на межфазной границе «вода-масло», приходящейся на одну молекулу ПАВ, и литературных данных по величинам молярных объемов. Как было показано на примере микроэмульсии в системе АОТ – органический растворитель – вода [14], зависимость диаметра водного ядра капли от мольного соотношения воды и ПАВ может быть выражена уравнением:

$$d_{\rm B} = 6 \cdot V^{\rm M}_{\rm B} \cdot W / N_{\rm A} \cdot s_{\rm \Pi AB}, \tag{3}$$

где V_{B}^{M} – молярный объем воды, $s_{\Pi AB}$ – площадь на межфазной границе «вода – масло», приходящаяся на одну молекулу ПАВ (в работе [14] отмечается, что $s_{\Pi AB}$ в каплях микроэмульсии зависит от W), N_{A} – число Авогадро.

Уравнение (3) применимо для расчета диаметра монодисперсных сферических капель микроэмульсии с изолированными каплями. Используя данный подход, можно составить уравнения, описывающие гидродинамический диаметр капель микроэмульсии в системах Д2ЭГФNa – декан – вода и ДСH – бутанол-1 – декан – вода.

Гидродинамический диаметр капли обратной микроэмульсии складывается из диаметра водного ядра и удвоенной толщины слоя ПАВ:

$$d = d_{\rm B} + 2 \cdot l_{\rm IIAB} \tag{4}$$

Толщина слоя ПАВ ($l_{пАВ}$) может быть рассчитана на основе геометрического соотношения объема молекулы ПАВ и произведения площади полярной группы на длину углеводородного радикала [15]:

$$l_{\Pi AB} = 3 \cdot V^{M}_{\Pi AB} / N_{A} \cdot s_{\Pi AB}$$
(5)

В расчетах использовали следующие величины молярных объемов: Д2ЭГФNa $V^{\rm M}_{\Pi AB}$ = 311 см³/моль [16], ДСН $V^{\rm M}_{\Pi AB}$ = 246 см³/моль [17] и бутанола $V^{\rm M}_{\Pi AB}$ = 86 см³/моль [18].

При расчете диаметра водного ядра капель микроэмульсии необходимо учитывать, что вода в каплях находится в различных состояниях – ионосвязанная вода, объемная вода, вода, находящаяся в виде мономеров между углеводородными радикалами ПАВ. В образовании водного ядра капель микроэмульсии участвуют молекулы воды, относящиеся к первым двум типам [9]. Таким образом, молярный объем воды может быть рассчитан с учетом распределения воды по указанным типам [19]:

 $V^{\rm M}_{\rm B.} = x_{\rm cbofodh.} \cdot V^{\rm M}_{\rm cbofodh.} + x_{\rm uohocb33.} \cdot V^{\rm M}_{\rm uohocb33.}$ (6)

Доля объемной воды $x_{свободн}$ в каплях микроэмульсии составляет 40-45 мольн. %, а доля ионосвязанной воды $x_{ионосвяз} = 45-50$ мольн. % [9]. Значения молярных объемов воды каждого типа составляют $V^{\text{м}}_{свободн.} = 18,07 \text{ см}^3/моль, V^{\text{м}}_{ионосвяз.} = 15,7 - 16,3 \text{ см}^3/моль [19]. Среднее значение молярного$ объема воды в каплях микроэмульсии, рассчитанное с использованием этих данных по уравнению(8), составило 15,9 см³/моль.

Оценочное значение площади, приходящейся на одну молекулу ПАВ (*s*_{ПАВ}), на межфазной границе, рассчитывали по уравнению:

$$s_{\Pi AB} = 1/(N_A \cdot \Gamma_{\max}), \tag{7}$$

где Γ_{max} – предельная мономолекулярная адсорбция ПАВ, моль/м², $\Gamma_{\text{max}} = A_{\infty}$; N_{A} – число Авогадро. Значение предельной мономолекулярной адсорбции ПАВ определяли по уравнению Шишковского, описывающему зависимость межфазного натяжения от концентрации ПАВ:

 $\gamma = \gamma_0 - A_{\infty}RT \cdot \ln(1+kC),$ (8) где γ_0 – межфазное натяжение на границе «вода – декан», не содержащей ПАВ, мН/м; A_{∞} – предельная адсорбция ПАВ на межфазной границе, моль/м²; R – универсальная газовая постоянная, R = 8,314 Дж/моль·К; T – температура, К; k – константа; C – концентрация ПАВ, моль/м³.

Экспериментальные зависимости межфазного натяжения на границе «вода – декан» от концентрации ПАВ (Д2ЭГФNa, либо смеси ДСН и бутанола-1), приведены на рис. 3.



Рис. 3. Изотермы межфазного натяжения на границе «водадекан» в присутствии: а) Д2ЭГФNа; б) смеси ДСН и бутанола-1. S = [бутанол-1]/[ДСН] = 10. T = 20 °C

Fig. 3. Isotherms of interfacial tension at the water-decane interface for: a) NaDEHP; 6) SDS and butanol-1 mixture, S = [butanol-1]/[SDS] = 10. T = 20 °C

Таким образом, площадь, приходящуюся на одну молекулу ПАВ на межфазной границе «вода – декан», для Д2ЭГФNa составляет $s_{\Pi AB} = 0,86$ нм², а для смеси ДСН и бутанола-1 $s_{\Pi AB} = 0,72$ нм².

Используя уравнения (3) и (4), представим зависимость диаметра капель от W в виде:

$$d = 6 \cdot (V^{\mathsf{M}}_{\mathsf{B}} \cdot \mathsf{W} + V^{\mathsf{M}}_{\mathsf{\Pi}\mathsf{A}\mathsf{B}}) / N_{\mathsf{A}} \cdot s_{\mathsf{\Pi}\mathsf{A}\mathsf{B}}$$
(9)

Подстановка в уравнение (9) значений $V_{\rm B}^{\rm M}$, $V_{\rm TAB}^{\rm M}$ и $s_{\rm TAB}$, полученных для микроэмульсии

Д2ЭГФNа – декан – вода, позволяет получить следующее уравнение зависимости диаметра капель микроэмульсии от W:

$$d = 0,18 \cdot W + 3,6 [HM] \tag{10}$$

Для микроэмульсии ДСН – бутанол-1 – декан – вода уравнение зависимости диаметра капель микроэмульсии от W, полученное расчетным методом, имеет вид:

$$d = 0,22 \cdot W + 1,4 \text{[HM]} \tag{11}$$

Результаты расчета диаметра капель микроэмульсии по уравнениям (10) и (11) представлены на рис. 1 и 2 (линии 2). Значения гидродинамического диаметра капель микроэмульсии в системе Д2ЭГФNа – декан – вода, рассчитанные по уравнению (10), занижены относительно экспериментальных значений на 1-2,5 нм. Это объясняется низким значением свободного члена в уравнении (10), в то время как значения коэффициента при W в уравнении, полученном на основе эмпирических данных, и в уравнении (10), довольно близки: 0,23 и 0,18 соответственно. Необходимо, однако, отметить, что как экспериментальное (в уравнении (1)), так и расчетное значение свободного члена (в уравнении (10)) почти в два раза превышает значение удвоенной длины молекул Д2ЭГФNa, равное 1,84 нм [20]. Возможно, разница расчетных и экспериментальных значений объясняется тем, что на поверхности мицелл и капель микроэмульсий молекулы ПАВ не образуют ровный слой, а находятся в движении, то удаляясь, то приближаясь к центру мицеллы. Также возможно, что *s*_{ПАВ} на сильно искривленной границе капли микроэмульсии может отличаться от площади, определенной экспериментально на плоской границе «вода – масло».

Из рис. 2 следует, что значения гидродинамического диаметра капель микроэмульсии в системе ДСН – бутанол-1 – декан – вода, рассчитанные по уравнению (11), отклоняются от экспериментальных незначительно. Уравнение (11) может быть использовано для описания зависимости гидродинамического диаметра капель микроэмульсии от содержания воды в рассматриваемой системе.

Таким образом, для приблизительной оценки диаметра капель обратных микроэмульсий в системах ДСН – бутанол-1 – декан – вода и Д2ЭГФNа – декан – вода можно применять уравнение $d = 6 \cdot (V^{\text{M}}_{\text{B}} \cdot \text{W} + V^{\text{M}}_{\text{ПАВ}})/N_{\text{A}} \cdot s_{\text{ПАВ}}$, в котором используются литературные данные по величинам молярных объемов воды и ПАВ (V^{M}_{B} и $V^{\text{M}}_{\text{ПАВ}}$) и величина площади на межфазной границе «вода – масло», приходящейся на одну молекулу ПАВ

 $(s_{\Pi AB})$, которую можно получить на основе экспериментальных данных по изотерме межфазного натяжения.

выводы

Определено, что гидродинамический диаметр капель обратной микроэмульсии в системах ди-(2-этилгексил)фосфат натрия – декан – вода и додецилсульфат натрия – бутанол-1 – декан – вода увеличивается с ростом содержания воды. Показано, что данные зависимости могут быть описаны линейными уравнениями вида d = kW + b, где W – соотношение молярных концентраций воды и ПАВ. Рассмотрен физический смысл коэффициентов предложенных уравнений, их значения были рассчитаны на основе литературных данных по молярным объемам воды и ПАВ и величины площади

ЛИТЕРАТУРА

- de Ortiz S. P., Stuckey D. Recent advances in solvent extraction processes. In: Solvent Extraction Principles and Practice, Revised and Expanded. CRC Press. 2004. P. 645-670. DOI: 10.1201/9780203021460.ch15.
- Мурашова Н.М., Полякова А.С., Юртов Е.В. Анализ динамики научных публикаций в областях, связанных с нанотехнологией и экстракцией. *Наноиндустрия*. 2017. № 3 (73). С. 46-55. DOI: 10.22184/1993-8578.2017.73.3.46.54.
- 3. **Мурашова Н.М., Купцова М.Ю.** Мицеллы, микроэмульсии и лиотропные жидкие кристаллы как перспективные функциональные наноматериалы для химической технологии. *Хим. пром-ть. сегодня.* 2019. № 6. С. 64-69.
- Yang X., Jie F., Wang B., Bai Z. High-efficient synergistic extraction of Co(II) and Mn(II) from wastewater via novel microemulsion and annular centrifugal extractor. *Sep. Purif. Technol.* 2019. V. 209. P. 997–1006. DOI: 10.1016/j.seppur.2018.09.057.
- Sun M., Liu S., Zhang Y. Insights into the saponification process of di(2-ethylhexyl) phosphoric acid extractant: Thermodynamics and structural aspects. *J. Mol. Liq.* 2019. V. 280. P. 252-258. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.02.025.
- Lou Z., Guo C., Feng X., Zhang S., Xing Z., Shan W., Xiong Y. Selective extraction and separation of Re(VII) from Mo(VI) by TritonX-100/N235/iso-amyl alcohol/n-heptane/ NaCl microemulsion system. *Hydrometallurgy*. 2015. V. 157. P. 199-206. DOI: 10.1016/j.hydromet.2015.08.017.
- Gao S., Shen X., Chen Q., Gao H. Solvent extraction of thorium(IV) using W/O microemulsion. *Sci. China Chem.* 2012. V. 55. N 9. P. 1712-1718. DOI: 10.1007/s11426-012-4686-7.
- Murashova N.M., Levchishin S.Yu., Yurtov E.V. Leaching of metals with microemulsions containing bis-(2-ethyhexyl)phosphoric acid or tributylphosphate. *Hydrometallurgy*. 2018. V. 175. P. 278–284. DOI: 10.1016/j.hydromet.2017.12.012.

на межфазной границе «вода – масло», приходящейся на одну молекулу ПАВ, которую можно получить из экспериментальных данных по межфазному натяжению.

Для системы ДСН – бутанол-1 – декан – вода значения диаметра капель микроэмульсии, рассчитанные с помощью предложенного уравнения, отличаются не более чем на 1 нм от значений, полученных методом динамического светорассеяния. Для микроэмульсии в системе Д2ЭГФNа – декан – вода расчетные величины диаметра капель занижены на 1,0-2,5 нм относительно экспериментальных значений, в то время как наклон линий, полученных по экспериментальным данным и при расчете, практически совпадает. Это позволяет использовать предложенный подход для приблизительной оценки диаметра капель обратных микроэмульсий в рассмотренных системах.

REFERENCES

- de Ortiz S. P., Stuckey D. Recent advances in solvent extraction processes. In: Solvent Extraction Principles and Practice, Revised and Expanded. CRC Press. 2004. P. 645-670. DOI: 10.1201/9780203021460.ch15.
- Murashova N.M., Polyakova A.S., Yurtov E.V. Analysis of dynamics of scientific publications for areas related to nanotechnology and extraction. *Nanoindustry*. 2017. N 3 (73). P. 46-55 (in Russian). DOI: 10.22184/1993-8578.2017.73.3.46.54.
- Murashova N.M., Kuptsova M.Yu. Micelles, microemulsions and liquid crystals as prospective functional nanomaterials for chemical technology. *Khim. Prom. Segodnya*. 2019. N 6. P. 64-69 (in Russian).
- Yang X., Jie F., Wang B., Bai Z. High-efficient synergistic extraction of Co(II) and Mn(II) from wastewater via novel microemulsion and annular centrifugal extractor. *Sep. Purif. Technol.* 2019. V. 209. P. 997–1006. DOI: 10.1016/j.seppur.2018.09.057.
- Sun M., Liu S., Zhang Y. Insights into the saponification process of di(2-ethylhexyl) phosphoric acid extractant: Thermodynamics and structural aspects. *J. Mol. Liq.* 2019. V. 280. P. 252-258. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.02.025.
- Lou Z., Guo C., Feng X., Zhang S., Xing Z., Shan W., Xiong Y. Selective extraction and separation of Re(VII) from Mo(VI) by TritonX-100/N235/iso-amyl alcohol/n-heptane/NaCl microemulsion system. *Hydrometallurgy*. 2015. V. 157. P. 199-206. DOI: 10.1016/j.hydromet.2015.08.017.
- Gao S., Shen X., Chen Q., Gao H. Solvent extraction of thorium(IV) using W/O microemulsion. *Sci. China Chem.* 2012. V. 55. N 9. P. 1712-1718. DOI: 10.1007/s11426-012-4686-7.
- Murashova N.M., Levchishin S.Yu., Yurtov E.V. Leaching of metals with microemulsions containing bis-(2-ethyhexyl)phosphoric acid or tributylphosphate. *Hydrometallurgy*. 2018. V. 175. P. 278–284. DOI: 10.1016/j.hydromet.2017.12.012.

А.С. Полякова, Н.М. Мурашова

- 9. Мурашова Н.М., Полякова А.С., Юртов Е.В. Влияние ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты на свойства микроэмульсии в системе ди(2-этилгексил)фосфат натрияди(2-этилгексил)фосфорная кислота–декан–вода. *Коллоидный журн.* 2018. Т. 80. № 5. С. 541–550. DOI: 10.1134/s0023291218050105.
- Полякова А.С., Мурашова Н.М., Юртов Е.В. Микроэмульсии в системах додецилсульфат натрия–бутанол-1– экстрагент–керосин–вода для извлечения цветных металлов из оксидного сырья. *Журн. прикл. химии.* 2020. Т. 93. Вып. 2. С. 249–256. DOI: 10.31857/s0044461820020139.
- Бричкин С.Б., Товстун С.А., Невидимов А.В., Николенко Л.М., Иванчихина А.В., Разумов В.Ф., Спирин М.Г. Обратные микроэмульсии –структура, свойства и применения. ИПХФ, 2012. Ежегодник. 2012. Т. 9. С. 37–47.
- Appel M., Spehr T.L., Wipf R., Stehn B. Water–AOT–alkylbenzene microemulsions: Influence of alkyl chain length on structure and percolation behavior. *J. Colloid Interface Sci.* 2012. N 376. P. 140–145. DOI: 10.1016/j.jcis.2012.02.062.
- Bardhan S., Kundu K., Saha S.K., Paul B.K. Physicochemical studies of mixed surfactant microemulsions with isopropyl myristate as oil. *J. Colloid Interface Sci.* 2013. V. 402. P. 180-189. DOI: 10.1016/j.jcis.2013.04.008.
- Hilfiker R., Eicke H.-F., Hammerich H. On Negative Birefringence in Water-in-Oil Microemulsions. *Helv. Chim. Acta*. 1987. V. 70. P. 1531–1536. DOI: 10.1002/hlca.19870700610.
- 15. Невидимов А.В., Разумов В.Ф., Бричкин С.Б. Моделирование обратных мицелл методом молекулярной динамики. *Наносист., наноматер., нанотехнол.* 2011. Т. 9. № 2. С. 275-282
- Akbay C., Wilmot N., Agbaria R.A., Warner I.M. Characterization and application of sodium di(2-ethylhexyl) sulfosuccinate and sodium di(2-ethylhexyl) phosphate surfactants as pseudostationary phases in micellar electrokinetic chromatography. *J. Chromatogr. A.* 2004. V. 1061. P. 105–111. DOI: 10.1016/j.chroma.2004.10.082.
- Llanos P., Lang J., Strazlelle C., Zana R. Fluorescence probe study of oil-in-water microemuisions. 1. Effect of pentanol and dodecane or toluene on some properties of sodium dodecyl sulfate micelles. J. Phys. Chem. 1982. V. 86. P. 1019 – 1025. DOI: 10.1021/j100395a037.
- Lang J., Lalem N., Zana R. Quaternary water in oil microemulsions. 1. Effect of alcohol chain length and concentration on droplet size and exchange of material between droplets. *J. Phys. Chem.* 1991. V. 95. P. 9533-9541. DOI: 10.1021/j100176a090.
- Valero M., Sanchez F., Gomez-Herrera C., Lopez-Cornejo P. Study of water solubilized in AOT/n-decane/water microemulsions. *Chem. Phys.* 2008. V. 345. P. 65–72. DOI: 10.1016/j.chemphys.2008.01.048.
- Lovera J., Lovera P., Gregorie P. Compared Organization of the Molecules of NaDEHP and AOT: Determination of the Microscopic Organization of the Sodium Bis(2-ethylhexyl)phosphate Molecule in the Solid State in the Reversed Hexagonal Liquid Crystal State. J. Solid State Chem. 1988. V. 77. P. 40–47. DOI: 10.1016/0022-4596(88)90087-4.

- Murashova N.M., Polyakova A.S., Yurtov E.V. The influence of di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid on the properties of microemulsion in the sodium di-(2-ethylhexyl)phosphate-di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid-decane-water system. *Colloid J.* 2018. V. 80. N 5. P. 513-521. DOI: 10.1134/S1061933X18050101.
- Polyakova A.S., Murashova N.M., Yurtov E.V. Microemulsions in sodium dodecyl sulfate–1-butanol–extractant– kerosene–water systems for extracting nonferrous metals from oxide raw materials. *Russ. J. Appl. Chem.* 2020. V. 93. N 2. P. 244-251. DOI: 10.1134/s1070427220020135.
- Brichkin S.B., Tovstun S.A., Nevidimov A.V., Nikolenko L.M., Ivanchihina A.V., Razumov V.F., Spirin M.G. Reverse microemulsions – structure, properties, and application. *IPKhPh*, 2012. *Ezhegodnik*. 2012. V. 9. P. 37-47 (in Russian).
- Appel M., Spehr T.L., Wipf R., Stehn B. Water–AOT–alkylbenzene microemulsions: Influence of alkyl chain length on structure and percolation behavior. *J. Colloid Interface Sci.* 2012. N 376. P. 140–145. DOI: 10.1016/j.jcis.2012.02.062.
- Bardhan S., Kundu K., Saha S.K., Paul B.K. Physicochemical studies of mixed surfactant microemulsions with isopropyl myristate as oil. *J. Colloid Interface Sci.* 2013. V. 402. P. 180-189. DOI: 10.1016/j.jcis.2013.04.008.
- Hilfiker R., Eicke H.-F., Hammerich H. On Negative Birefringence in Water-in-Oil Microemulsions. *Helv. Chim. Acta.* 1987. V. 70. P. 1531–1536. DOI: 10.1002/hlca.19870700610.
- 15. Nevidimov A.V., Razumov V.F., Brichkin S.B. Molecular dynamic modeling of reverse micelles. *Nanosist., Nanomat., Nanotekhnol.* 2011. V. 9. N 2. P. 275-282 (in Russian).
- Akbay C., Wilmot N., Agbaria R.A., Warner I.M. Characterization and application of sodium di(2-ethylhexyl) sulfosuccinate and sodium di(2-ethylhexyl) phosphate surfactants as pseudostationary phases in micellar electrokinetic chromatography. *J. Chromatogr. A.* 2004. V. 1061. P. 105–111. DOI: 10.1016/j.chroma.2004.10.082.
- Llanos P., Lang J., Strazlelle C., Zana R. Fluorescence probe study of oil-in-water microemuisions. 1. Effect of pentanol and dodecane or toluene on some properties of sodium dodecyl sulfate micelles. J. Phys. Chem. 1982. V. 86. P. 1019 – 1025. DOI: 10.1021/j100395a037.
- Lang J., Lalem N., Zana R. Quaternary water in oil microemulsions. 1. Effect of alcohol chain length and concentration on droplet size and exchange of material between droplets. *J. Phys. Chem.* 1991. V. 95. P. 9533-9541. DOI: 10.1021/j100176a090.
- Valero M., Sanchez F., Gomez-Herrera C., Lopez-Cornejo P. Study of water solubilized in AOT/n-decane/water microemulsions. *Chem. Phys.* 2008. V. 345. P. 65–72. DOI: 10.1016/j.chemphys.2008.01.048.
- Lovera J., Lovera P., Gregorie P. Compared Organization of the Molecules of NaDEHP and AOT: Determination of the Microscopic Organization of the Sodium Bis(2-ethylhexyl)phosphate Molecule in the Solid State in the Reversed Hexagonal Liquid Crystal State. J. Solid State Chem. 1988. V. 77. P. 40–47. DOI: 10.1016/0022-4596(88)90087-4.

Поступила в редакцию (Received) 03.07.2020 Принята к опубликованию (Accepted) 21.12.2020