

ИОНООБМЕННАЯ ОЧИСТКА РАСТВОРОВ АЦЕТАТА КОБАЛЬТА ОТ ПРИМЕСИ ЖЕЛЕЗА(III)

© А. А. Блохин¹, Ю. В. Мурашкин¹, М. А. Михайленко²

¹ Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), 190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26

² Представительство компании Purolite Ltd в СНГ, 113096, г. Москва, Люсиновская ул., д. 36
E-mail: blokhin@list.ru

Поступила в Редакцию 24 декабря 2019 г.

После доработки 28 октября 2020 г.

Принята к публикации 6 ноября 2020 г.

Исследована возможность сорбционной очистки растворов ацетата кобальта от примеси железа(III). Установлено, что из ряда опробованных ионитов с различными функциональными группами (сульфокатионит Purolite C150, сильноосновный анионит Purolite A500, комплексообразующие иониты Purolite S930 с иминодиацетатными, Purolite S950 с аминоксанокарбоновыми группами, катионит Purolite S957, содержащий одновременно фосфоновоксиловую и сульфогруппы) способность к сорбции железа(III) проявляют только иониты, содержащие фосфоновоксиловую группу: амфолит Purolite S950 и катионит Purolite S957 при существенном преимуществе второго. Максимальных значений коэффициенты распределения железа(III) при сорбции на этих ионитах достигают при pH 3.8–5.1. Установлено, что при пропускании растворов ацетата кобальта с концентрацией по кобальту 40.6 и 57.2 г·л⁻¹ и железу 21 и 24 мг·л⁻¹ через колонку с катионитом Purolite S957 достигается глубокое удаление примеси железа до его остаточной концентрации не более 1.0–1.5 мг·л⁻¹. Сорбированное железо(III) практически полностью элюируется из катионита 9 колоночными объемами 1.5 М раствора серной кислоты, содержащего 10 г·л⁻¹ аскорбиновой кислоты, после предварительной обработки катионита раствором аскорбиновой кислоты.

Ключевые слова: ацетат кобальта; железо(III); ионный обмен; сорбция; десорбция; иониты

DOI: 10.31857/S0044461821010175

Ацетат кобальта $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ находит применение в производстве лаков и красок, пигментов, стекла, керамики, синтетического волокна, катализаторов оксосинтеза.* Получают ацетат кобальта обычно путем растворения карбоната кобальта(II) в уксусной кислоте с последующей кристаллизацией

образовавшейся соли.** В ходе кристаллизации ацетата кобальта происходит его очистка от содержащейся в исходном сырье примеси железа, которое концентрируется в маточных растворах. Концентрация железа в этих растворах может достигать 30–40 мг·л⁻¹, что при концентрации в них

* https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_cb2468327.htm

** Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974. С. 213–214.

макрокомпонента — кобальта $40\text{--}60\text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ составляет $0.2\text{--}0.25\text{ мас}\%$ по отношению к кобальту. При возврате маточных растворов на операцию кристаллизации происходит накопление примеси железа, что не позволяет получать ацетат кобальта требуемого качества.

Удаление железа из растворов ацетата кобальта представляет собой сложную и до сих пор не решенную задачу. Обусловлено это тем, что в ацетатных растворах железо(II) и железо(III) образуют прочные комплексы с ацетат-ионом,* причем с учетом значительно более высокой устойчивости ацетатных комплексов железа(III) по сравнению с комплексами железа(II) в растворах ацетатов железо должно присутствовать в основном в степени окисления $3+$. По этой причине традиционный метод очистки растворов солей кобальта от железа путем осаждения последнего в виде гидроксида железа(III) [1] или метод, заключающийся в экстракция железа(III) карбоновыми кислотами [2, 3], в данном случае оказываются неприменимыми: железо, находящееся в форме прочных ацетатных комплексов, удерживается в водной фазе. Проблему удаления примеси железа(III) из растворов ацетата кобальта можно решить с использованием метода ионообменной сорбции, для чего необходимо подобрать комплексообразующий ионообменник, имеющий функциональные группы, способные связывать железо(III) в комплексы, существенно более прочные, чем его комплексы с ацетат-ионом, и который одновременно имел бы сравнительно низкое сродство к макрокомпоненту — кобальту(II). При контакте с таким ионообменником ацетатные комплексы железа(III), в виде которых он находится в растворах, будут разрушаться, и железо(III) перейдет в фазу ионита, образуя комплексы с функциональными группами последнего.

Цель работы — выявление ионита, проявляющего максимальную селективность к железу(III) при сорбции из растворов ацетата кобальта, определение оптимальных значений pH растворов, отработка способа десорбции железа(III) из ионита и оценка результатов, достигаемых при сорбционной очистке реальных производственных маточных растворов ацетата кобальта от примеси железа(III) в динамических условиях.

Экспериментальная часть

Во всех экспериментах по изучению сорбции железа использовали реальные маточные растворы, отобранные при осуществлении операции отделения кристаллов ацетата кобальта от маточного раствора в ходе получения ацетата кобальта в условиях действующего производства. Кроме того, при проведении отдельных экспериментов и при аналитическом сопровождении работы использовали концентрированные растворы уксусной кислоты х.ч., хлороводородной кислоты ос.ч., азотной кислоты ос.ч., аммиака ос.ч., аскорбиновую кислоту ч.д.а., гидроксид натрия ч.д.а., хлорид аммония х.ч., сульфосалициловую кислоту ч. (ООО «Компонент-Реактив»), нитрат железа(III) ч. (ООО «Уральский завод химических реактивов»), нитрат лантана ч. (ООО «ЦТ Лантан»), нитрозо-R-соль ч.д.а., мурексид ч.д.а. (НПО «Реагент»), сульфат гидразина и сульфат гидроксиламина чистотой не менее 99% каждый (Ningbo Verylion Arts & Crafts Co., Ltd), а также стандарт-титры (фиксаналы) раствора Трилона Б (Комплексона III) (АО «Реактив»).

На основании данных о способности железа(III) к комплексообразованию с различными лигандами и из собственного опыта авторов, для оценки возможности сорбционного удаления примеси железа из растворов ацетата кобальта были выбраны комплексообразующие иониты Purolite S930 с иминодиацетатными [$-\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$], Purolite S950 с аминофосфоновокислыми ($-\text{NHCH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$) функциональными группами и катионит Purolite S957, содержащий одновременно фосфоновокислые ($-\text{PO}_3\text{H}_2$) и сульфогруппы ($-\text{SO}_3\text{H}$), а поскольку железо(III) в растворах ацетата кобальта(II) может присутствовать в форме нейтральных, положительно и отрицательно заряженных ацетатных комплексов, также сильно-кислотный катионит Purolite C150 и сильноосновный анионит Purolite A500. Далее иониты обозначены как S930, S950, S957, C150 и A500 соответственно. Все иониты макропористые и синтезированы на стирол-дивинилбензольной матрице. Все иониты, за исключением анионита A500, который находился в хлоридной форме, во избежание заметного изменения pH растворов ацетата кобальта при контакте с ними были предварительно переведены в Na^+ - (катионит C150) или Na^+/H^+ -форму (иониты S930, S950 и S957).

В экспериментах, проводимых в статических условиях, навески ионитов с известной влажностью помещали в стеклянные колбы и заливали раствором с известной концентрацией кобальта и железа(III).

* Martell A. E., Smith R. M. Critical stability constants. V. 3. Other Organic Ligands. New York: Springer Science + Business Media, 1977. P. 5.

Соотношение объема раствора (мл) и навески ионита (г в пересчете на сухую массу) колебалось от 200:1 до 100:1. pH растворов регулировали путем добавления концентрированного раствора уксусной кислоты или 6 М раствора гидроксида натрия. Иониты в контакте с раствором выдерживали при периодическом перемешивании встряхиванием в течение 6–7 сут. Предварительные опыты показали, что этого времени контакта было достаточно для установления равновесия. Затем в растворах, находившихся в контакте с ионитами, определяли концентрацию железа(III) и из разности значений исходной и равновесной концентраций рассчитывали значения массовой емкости ионита по железу(III) ($\text{мг}\cdot\text{г}^{-1}$ сухого ионита), которые с учетом удельного объема ионитов пересчитывали на значения объемной емкости ($\text{мг}\cdot\text{мл}^{-1}$ набухшего ионита). Коэффициенты распределения железа(III) рассчитывали по уравнению

$$D = E_V/c_{\text{равн}},$$

где D — коэффициент распределения железа(III) между ионитом и раствором, E_V — объемная емкость ионита по железу(III) ($\text{мг}\cdot\text{мл}^{-1}$ набухшего ионита), $c_{\text{равн}}$ — концентрация железа(III) в равновесном растворе после контакта с ионитом ($\text{мг}\cdot\text{мл}^{-1}$).

При изучении возможности осуществления десорбции железа из наиболее избирательного по отношению к нему ионита (S957) навески ионита, насыщенного железом(III) до емкости $7.5\text{--}12 \text{ мг}\cdot\text{мл}^{-1}$, отделяли от раствора, из которого проводилась сорбция, промывали водой и приводили в контакт с десорбирующим раствором того или иного состава. По истечении 5–6 сут — времени, достаточного для достижения максимальной полноты десорбции, в растворе определяли содержание железа и оценивали полноту его десорбции.

В опытах по очистке в динамических условиях использовалась колонка с загрузкой ионита 17 мл при соотношении высоты слоя сорбента и внутреннего диаметра колонки, равном 10:1. Скорость пропускания раствора через колонку при сорбции колебалась от 1.0 до 1.3 уд. об./ч (уд. об. — удельный объем раствора, т. е. объем раствора, отнесенный к объему сорбента, находящемуся в колонке), при десорбции поддерживали равной 0.75 уд. об./ч. Как при сорбции, так и при десорбции растворы подавали в колонку по направлению снизу вверх круглосуточно. В растворах на выходе из колонки определяли концентрацию железа. При осуществлении десорбции железа в динамических условиях в пробах растворов на выходе из колонки также определяли концентрацию кобальта.

Концентрацию железа в растворах ацетата кобальта определяли в соответствие с ГОСТ 5861–79 «Реактивы. Кобальт(II) уксуснокислый 4-водный. Технические условия» с небольшими усовершенствованиями. Отличие использованной методики от описанной в ГОСТ 5861–79 заключалось в том, что для повышения полноты осаждения гидроксида железа(III) в раствор, получаемый после обработки сухого остатка азотной кислотой, вводился раствор нитрата лантана. Выпадающий при добавлении раствора аммиака в смеси с хлоридом аммония гидроксид лантана играл роль коллектора железа(III), что предотвращало возможные потери части железа(III) в виде коллоидных частиц гидроксида железа(III) и способствовало его количественному осаждению [4]. Для определения концентрации железа в десорбатах была разработана оригинальная методика, особенностью которой является предварительное разложение содержащейся в них аскорбиновой кислоты путем упаривания аликвоты раствора с концентрированной серной кислотой до сухого состояния. Затем сухой остаток кипятили с азотной кислотой и разбавляли водой. Дальнейший ход анализа совпадает с описанным в ГОСТ 5861–79. Погрешность определения концентрации железа не превышала 3%. Концентрацию кобальта в десорбатах определяли прямым фотоколориметрическим методом по интенсивности окраски его комплекса с нитрозо-R-солью [4].

Измерения оптической плотности растворов проводили на фотоэлектроколориметре КФК-2МП. Концентрация железа и кобальта в головных растворах, используемых при построении калибровок, уточнялась путем комплексонометрического титрования [5].

При очистке раствора ацетата кобальта в динамических условиях концентрацию железа в растворе на выходе из колонки параллельно определяли атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре Shimadzu AA-6200. Значения pH растворов определяли при помощи универсального электрода на иономере pH-410.

Обсуждение результатов

На начальном этапе работы было изучено влияние pH раствора ацетата кобальта с постоянной концентрацией по кобальту(II) $40 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ и железу(III) $30 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ на сорбцию железа(III) выбранными ионитами.

Оказалось, что не только сульфокатионит С150 и сильноосновный анионит А500, но и комплексобразующий ионит с иминодиацетатными группами S930 во всем изученном интервале pH раствора

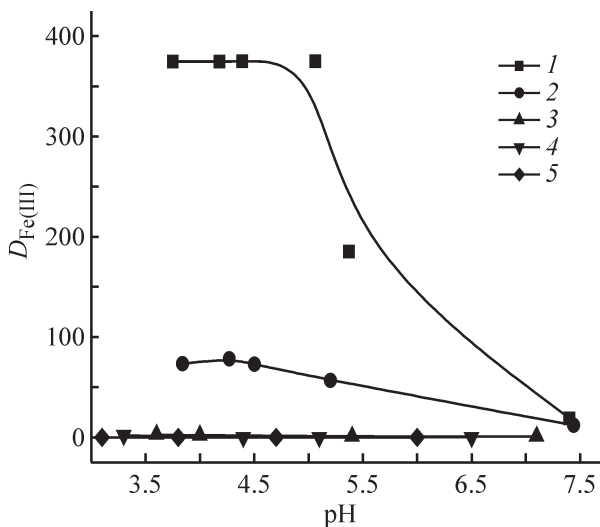


Рис. 1. Зависимость коэффициентов распределения железа(III) при сорбции на катионите S957 (1), комплексообразующих ионитах S950 (2) и S930 (3), катионите C150 (4) и анионите A500 (5) от pH раствора $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ с исходными концентрациями кобальта(II) $40 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ и железа(III) $30 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$.

ацетата кобальта железо(III) практически не сорбируют (рис. 1). Способность к сорбции железа(III) проявляют иониты, содержащие в составе своих функциональных групп фосфоновокислые группы: амфолит S950 и катионит S957, причем катионит S957 в этом отношении существенно превосходит амфолит S950. Коэффициенты распределения желе-

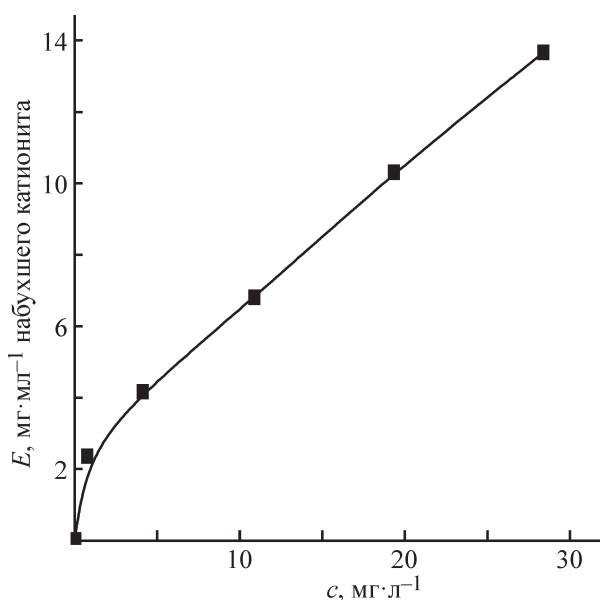


Рис. 2. Изотерма сорбции железа(III) на катионите S957 из раствора $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ с концентрацией по кобальту(II) $40 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ с pH 4.3.

за(III) при сорбции на катионите S957 не менее чем в 5 раз выше, чем при сорбции на ионите S950. Это дает полное основание остановить выбор на катионите S957 как на наиболее эффективном сорбенте для удаления железа(III) из раствора ацетата кобальта. Причиной более высокой избирательности к железу(III) катионита S957 по сравнению с амфолитом S950, по-видимому, является присутствие в составе функциональных групп последнего электронодонорных аминогрупп, которые склонны к связыванию ионов макрокомпонента — кобальта(II) вследствие образования аминок комплексов. Наиболее эффективная сорбция железа(III) протекает в интервале pH 3.8–5.1. При pH выше 5.1 емкость катионита S957 по железу(III) резко уменьшается, что, по-видимому, связано с образованием при подщелачивании раствора более прочных и к тому же кинетически инертных полиядерных гидроксоацетатных комплексов типа $[\text{Fe}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{OH})_2]^+$. Вообще, реальные маточные растворы, образующиеся в ходе кристаллизации ацетата кобальта, имеют pH в пределах 4.2–4.4, т. е. оптимальные значения для сорбции железа(III). Какой-либо корректировки pH растворов не требуется.

Для оценки емкости катионита S957 по железу(III), достигаемой при той или иной концентрации последнего, была получена изотерма сорбции железа(III) на этом катионите из раствора ацетата кобальта с концентрацией по кобальту(II) $40 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ при pH 4.3 (рис. 2).

В области низких равновесных концентраций железа(III) изотерма его сорбции на катионите S957 имеет выпуклую форму (рис. 2), что позволяет рассчитывать на достаточно полное удаление железа(III) при пропускании раствора через колонку с этим катионитом в динамических условиях. Емкость катионита по железу при равновесной концентрации последнего $30 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ составляет $13.5 \text{ мг}\cdot\text{мл}^{-1}$ набухшего ионита.

Железо(III) настолько прочно связывается с фосфоновокислыми группами, что десорбция его из таких ионитов вызывает существенные затруднения [6]. Проведенные эксперименты показали, что, во-первых, обработка насыщенного железом(III) катионита S957 даже 5 М раствором серной кислоты не приводит к заметной десорбции железа(III) и, во-вторых, если железо в растворах находится в степени окисления 2+, оно практически не сорбируется на фосфоновокислых ионитах из растворов с умеренной концентрацией минеральных кислот (серной или азотной). Из этого можно сделать вывод, что если сорбированное на фосфоновокислых катионитах железо(III) восстановить до железа(II), то при обработке катио-

нита раствором минеральной кислоты сорбированное железо будет переходить в фазу раствора. Авторами [6, 7] было предложено проводить десорбцию железа(III) смесью серной и сернистой кислот при добавлении соединений Cu(I) как катализатора (переносчика электронов) реакции восстановления железа(III) сернистой кислотой при повышенной температуре (85°C). Реализация этого способа сопровождается выделением в атмосферу газообразного диоксида серы SO₂ и загрязнением перерабатываемых растворов соединениями меди. К тому же, по данным авторов [7], и в столь жестких условиях десорбция железа проходит не более чем на 65–70%. Компания Fenix предложила и внедрила метод восстановления сорбированного железа(III) медью(I), получаемой путем взаимодействия раствора сульфата меди с измельченной медной проволокой *in situ* [8]. Альтернативным восстановительному методу десорбции железа(III) из катионитов с фосфоновокислыми функциональными группами является способ, основанный на переводе железа(III) в отрицательно заряженный хлоридный комплекс, который заключается в обработке катионита 4–10 М раствором хлороводородной кислоты [6, 8]. Однако из-за высокой коррозионной активности сильных хлоридных растворов хлороводородная кислота не везде является приемлемым реагентом. В связи с этим было решено опробовать восстановительный вариант десорбции железа(III), но при использовании более мягких восстановителей, которые бы не вносили дополнительных загрязнений в перерабатываемые растворы: сульфата гидразина, сульфата гидроксил-

амин и аскорбиновой кислоты. Оказалось, что при обработке катионита S957, насыщенного железом до емкости 7.5–7.8 г·л⁻¹ набухшего ионита, 1 М раствором серной кислоты, в который была введена аскорбиновая кислота в количестве 8 г·л⁻¹, из катионита десорбируется 90–97% железа. Применение сульфатов гидразина и гидроксилamina привело к существенно худшему эффекту, поскольку эти реагенты в отличие от аскорбиновой кислоты проявляют выраженную восстановительную способность только в щелочных или по крайней мере в нейтральных средах. В связи с этим в качестве восстановителя железа(III) при его десорбции было решено использовать аскорбиновую кислоту.

При оценке результатов, достигаемых при очистке маточного раствора ацетата кобальта от примеси железа, в разное время было отобрано две партии производственного раствора. Первая партия раствора, по данным атомно-абсорбционного анализа, имела состав: 40.6 г·л⁻¹ по кобальту(II) и 21 мг·л⁻¹ по примеси железа, pH 4.4; вторая — соответственно 57.2 г·л⁻¹ и 24 мг·л⁻¹, pH 4.2. После достижения концентрации железа в растворе на выходе из колонки 22 мг·л⁻¹ подача раствора была отключена и колонка с сорбентом (катионитом S957) поставлена на отмывку водой от исходного раствора ацетата кобальта и затем на восстановительную десорбцию железа. При отработке способа восстановительной десорбции железа исходили из того, что восстановительная способность аскорбиновой кислоты зависит от кислотности среды и увеличивается при снижении кислотности

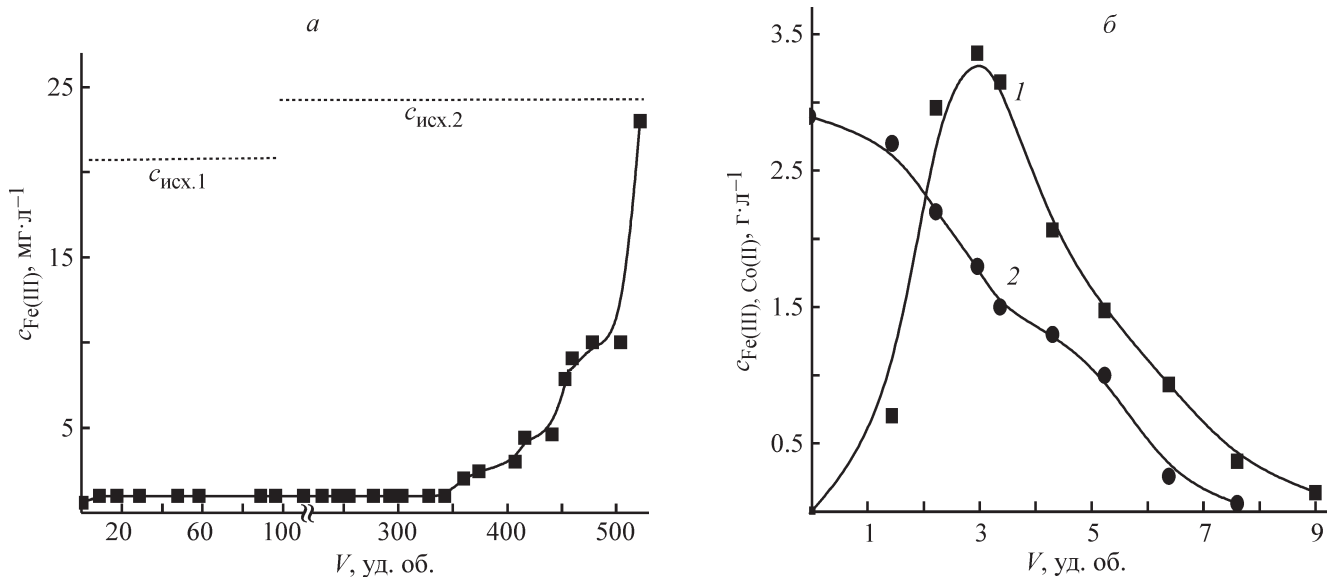


Рис. 3. Выходные кривые сорбции примеси железа на катионите S957 (а) и десорбции железа (1б) и кобальта(II) (2б) 1.5 М (94.5 г·л⁻¹) раствором серной кислоты, содержащим 10 г·л⁻¹ аскорбиновой кислоты.

Сводные параметры сорбции и десорбции примеси железа

Концентрация Fe в растворе до его проскока, мг·л ⁻¹	Сорбировано, мг·мл ⁻¹ набухшего ионита (по данным сорбции)		Десорбировано, мг·мл ⁻¹ набухшего ионита (по данным десорбции)		% десорбции Fe
	Fe	Co(II)	Fe	Co(II)	
≤1.0* (1.0–1.5)**	12.4	Не определяли	12.2	18.0	98.4

* По данным фотоколориметрического анализа.

** По данным атомно-абсорбционного анализа.

растворов, хотя и не столь резко, как это имеет место при использовании гидразина или гидроксиламина. Поэтому для гарантированного восстановления железа(III) катионит вначале обрабатывался 2 уд. об. раствора аскорбиновой кислоты концентрацией 40 г·л⁻¹, и уже после этого была проведена собственно десорбция 1.5 М (147 г·л⁻¹) раствором серной кислоты, в который была введена аскорбиновая кислота в количестве 10 г·л⁻¹.

В процессе пропускания раствора ацетата кобальта через катионит S957 происходило глубокое удаление примеси железа (см. таблицу, рис. 3). Ее остаточное содержание в пропущенном до проскока растворе снижается более чем на порядок по сравнению с раствором до очистки. Предложенный вариант десорбции обеспечивает практически полное элюирование примеси железа при его весьма высокой степени концентрирования: концентрация железа в объединенном десорбате (~1.2 г·л⁻¹) превышает его концентрацию в исходном растворе, подаваемом на сорбцию, не менее чем в 40 раз, а в наиболее богатой фракции десорбата (3.5 г·л⁻¹) — более чем в 100 раз. Около половины сорбированного вместе с примесью железа макрокомпонента десорбируется уже в ходе пропускания через ионит раствора аскорбиновой кислоты, другая половина десорбируется вместе с железом раствором серной кислоты. Количество кобальта(II), перешедшего в железосодержащий десорбат, не превышает тысячных долей процента от его количества, содержащегося в растворе, пропущенном через колонку с катионитом.

Таким образом, предлагаемый процесс очистки маточных растворов ацетата кобальта от примеси железа сводится к пропусканию растворов без предварительной корректировки значений их pH через колонку, заполненную катионитом S957, содержащим в качестве функциональных фосфоновоксиленные и сульфогруппы. Катионит после насыщения железом(III) регенерируют путем десорбции железа в ходе последовательной обработки катионита раствором аскорбиновой кислоты и раствором серной кислоты с добавкой аскорбиновой кислоты.

Выводы

Выявлена способность ионитов (амфолита S950 и катионита S957), содержащих в составе своих функциональных групп фосфоновоксиленные группы, к избирательной сорбции примеси железа(III) из растворов ацетата кобальта в интервале pH 3.8–5.1 при существенном преимуществе катионита S957. Предложен метод десорбции железа(III) из фосфорсодержащих ионитов, основанный на восстановлении сорбированного железа(III) до железа(II) раствором, содержащим аскорбиновую кислоту. Показано, что в результате пропускания раствора ацетата кобальта, содержащего примесь железа в количестве 22–24 мг·л⁻¹, через колонку с катионитом Purolite S957, содержащим в качестве функциональных групп фосфоновоксиленные и сульфогруппы, концентрация железа снижается до уровня не более 1.0–1.5 мг·л⁻¹. Сорбированное железо(III) практически полностью элюируется из катионита 1.5 М раствором серной кислоты, содержащим 10 г·л⁻¹ аскорбиновой кислоты, после предварительной обработки катионита раствором аскорбиновой кислоты.

Благодарности

Авторы выражают благодарность сотрудникам ООО «Сплав» за предоставление материалов, необходимых для выполнения настоящей работы, и за ее аналитическое сопровождение.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Блохин Александр Андреевич, д.т.н., проф.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4461-1087>

Мурашкин Юрий Васильевич, к.х.н., доцент,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8623-2483>

Михайленко Михаил Анатольевич, к.х.н., руководитель направления гидрометаллургии, представительство Purolite Ltd в СНГ,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8082-068X>

Список литературы

- [1] Цанах С. Л., Мальц И. Э., Четверкин А. Ю., Смирнов П. В. Железоочистка высокохлоридных никелевых растворов // Цв. металлы. 2019. № 11. С. 61–67.
- [2] Пашков Г. Л., Флейтлих И. Ю., Холькин А. И., Лубошникова К. С., Сергеев В. В., Копанев А. М., Григорьева Н. А., Никифорова Л. К. Разработка и освоение экстракционных процессов на Норильском горно-металлургическом комбинате // Химия в интересах устойчив. развития. 2010. Т. 18. С. 355–364.
- [3] Sole K. C. The evolution of cobalt–nickel separation and purification technologies: Fifty years of solvent extraction and ion exchange // Extraction 2018: Proceedings of the First Global Conference on Extractive Metallurgy. Publisher: Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, 2018. P. 1167–1191.
- [4] Марченко З., Бальцежак М. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе / Пер. с пол. под ред. Ю. А. Золотова. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. С. 178–191 [Marczenko Z., Balcerzak M. Spektrofotometryczne metody w analizie nieorganicznej. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN SA, 1998].
- [5] Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование / Пер. с нем. Ю. И. Ванштейна. М.: Химия, 1970. С. 239, 243 [Schwarzenbach G., Flaschka H. Die komplexometrische Titration. Stuttgart: Ferdinand Enke Verlag, 1965].
- [6] Xue S. S., Gula M. J., Harvey J. T., Horvits E. Ph. Control of iron in copper electrolyte streams with a new monophosphonic sulphonic acid resin // Miner. Metal. Proc. 2001. V. 18. N 3. P. 133–137. <https://doi.org/10.1007/BF03402885>.
- [7] Pat. US 6488859 (publ. 2002). Bifunctional phenyl monophosphonic/sulfonic acid ion exchange resin and process for using the same.
- [8] Shaw D. R., Dreisinger D. B., Lancaster T., Richmond G. D., Tomlinson M. The commercialization of the FENIX iron control system for purifying copper electrowinning electrolytes // J. Miner. Met. Mater. Soc. (JOM). 2004. V. 56. P. 38–41. <https://doi.org/10.1007/s11837-004-0090-x>