

ЭКСТРАКЦИОННО-ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ СПОСОБЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФЕНОЛОВ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ

© 2011 Е. А. Подолина, Е. Н. Грошев, О. Б. Рудаков

*Воронежский государственный архитектурно-строительный университет,
ул. 20 лет Октября 84, 394006 Воронеж, Россия*

Поступила в редакцию: 12.07.2010 г.

Аннотация. Изучена жидкостно-жидкостная экстракция гидрофобными, гидрофобно-гидрофильными и гидрофильными индивидуальными и смешанными растворителями алкилфенолов и двухатомных фенолов. Разработаны экстракционные способы концентрирования и выделения фенольных соединений из конденсированных сред для инструментальных методик определения: электрохимических, спектрофотометрических и жидкостнохроматографических.

Ключевые слова: алкилфенолы, дигидроксibenзолы, жидкостно-жидкостная экстракция, гидрофобные и гидрофильные органические растворители, кондуктометрия, вольтамперометрия, спектрофотометрия, высокоэффективная жидкостная хроматография.

ВВЕДЕНИЕ

Фенол и его производные являются важнейшими мономерами и компонентами химикатов, фармацевтических препаратов, полимеров и композиционных материалов, их используют в качестве антисептиков, стабилизаторов и антиоксидантов, поэтому одно- и двухатомные фенолы, их алкилпроизводные остаются актуальными аналитами. Для контроля фенолов в различных объектах анализа чаще всего применяют инструментальные методы, в частности гибридные методы, такие как экстракционно-спектрофотометрические, экстракционно-электрохимические и экстракционно-хроматографические.

Жидкостно-жидкостная экстракция (ЖЖЭ) одного или нескольких компонентов раствора из одной жидкой фазы в контактирующую и не смешивающуюся с ней другую жидкую фазу, содержащую избирательный растворитель (экстрагент), является одним из наиболее активно применяемых в аналитической химии массообменных процессов, используемых на стадии пробоотбора и пробоподготовки для извлечения, разделения и концентрирования растворенных веществ [1]. Две контактирующие жидкие фазы и распределяемый между ними целевой компонент образуют экстракционную систему. Извлекающая фаза может представлять собой индивидуальный или смешанный растворитель (активный растворитель и разбавитель).

В качестве разбавителей используют, как правило, слабополярные жидкости (гексан, бензол, хлороформ и др.) либо их смеси, которые в исчерпываемой фазе практически нерастворимы и инертны по отношению к извлекаемым компонентам раствора. В качестве активных растворителей при ЖЖЭ фенолов применяют спирты, кетоны, простые и сложные эфиры и т. д. Основными требованиями к экстрагентам являются высокая избирательность; высокая экстракционная емкость по целевому компоненту; низкая растворимость в рафинате; совместимость с разбавителями; легкость регенерации; высокая химическая стойкость; невысокая летучесть и низкая токсичность; доступность и невысокая стоимость [1—5].

В настоящее время существует колоссальная база данных по коэффициентам распределения D разнообразных фенолов в экстракционных системах самых различных типов [1, 6]. В тоже время следует отметить, что инструментальные методы предъявляют специфические требования к растворителям, используемым при выделении, концентрировании и определении фенолов [1—11]. В связи с этим весьма актуальным являются исследования совместимости тех или иных экстракционных систем с соответствующим инструментальным методом анализа.

Цель работы — обсудить возможности применения гидрофобных и гидрофильных экстрак-

ционных систем для выделения и концентрирования фенольных соединений при их определении в этих средах инструментальными методами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве аналитов выбрали гидрофобные и гидрофильные фенолы: дигидроксibenзолы (гидрохинон, пирокатехин, резорцин), фенол, крезолы, 4-алкилфенолы, пространственно-затрудненные фенолы (2-*трет*-бутилфенол, 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол (ионол), квалификации «х.ч.» (Merck, Германия). В качестве экстракционных систем применяли гидрофобные, гидрофобно-гидрофильные и гидрофильные органические растворители: метилэтилкетон (МЭК), метилгексилкетон (МГК), метилгептилкетон (МГПК), метилнафтилкетон (МНК), метилоктилкетон (МОК); ацетилацетон (АЦА), ацетон (АЦ), ацетофенон (АФ), циклогексанон (ЦГ), изопропанол (ИПС), бутанол (БС), изобутанол (ИБС), *втор*-бутиловый спирт (ВБС), *трет*-бутиловый спирт (ТБС), метилацетат (МА), этилацетат (ЭА), бутилацетат (БА), диоксан (ДО); 4-бутиролактон (БЛ), N-метилпирролидон (МП), ацетонитрил (АН); гексан (ГК), хлороформ (ХФ) и диметилформамид (ДМФА) квалификации ч. или х. ч (Merck, Германия). В качестве высаливателей применяли сульфаты щелочных металлов, аммония и магния, алюмоаммонийные квасцы, хлорид натрия, квалификации х.ч.

ЖЖЭ фенолов проводили по методикам, описанным в работе [1]. Оптическую плотность водных, водно-солевых и органических равновесных фаз, содержащих фенолы, измеряли на приборах КФК-3, СФ-26 или СФ-46. Кислотно-основные свойства фенолов изучали методом потенциометрического титрования на иономере И-130. В качестве индикаторного электрода использовали оксидно-платиновый электрод, предварительно очищенный в концентрированном растворе HNO_3 и прокаленный на газовой горелке. Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод марки ЭВЛ-1М3, заполненный насыщенным раствором KCl в ИПС, который соединяли с индикаторным электродом с помощью электролитического ключа, заполненного 0,2 моль/л раствором тетрабутиламмонийхлорида в ИПС. Кондуктометрическое титрование фенолов в неводных средах осуществляли по кислотно-основному механизму на приборе КП-202. Вольтамперограммы регистрировали на полярографе LP-7 в режиме линейной развертки и записывали через аналого-цифровой преобразователь в графический файл на компьютере. Для определений ме-

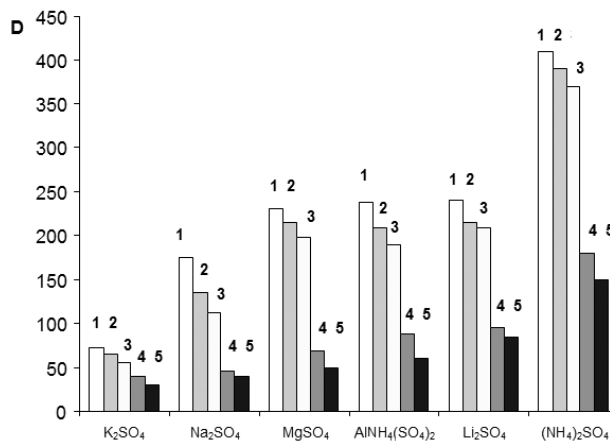


Рис. 1. Экстракционная способность гидрофобных кетонов в присутствии высаливателей: 1 — МГК; 2 — МГПК; 3 — МОК; 4 — АФ; 5 — МНК

тодом ВЭЖХ использовали хроматографы «Милихром-5», Gilson, Breeze с УФ-детектором.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Гидрофобные, гидрофобно-гидрофильные и гидрофильные растворители характеризуются различной экстракционной способностью по отношению к фенолу и его производным [1,16].

Экстракция гидрофобными экстрагентами. Были установлены коэффициенты распределения 15 производных фенола в 5 экстракционных системах на основе гидрофобных кетонов в присутствии 7 высаливателей. Наиболее эффективной оказалась экстракционная система МГК — водно-солевой раствор Li_2SO_4 или $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (рис. 1).

Равновесная органическая фаза на основе МГК практически не содержит воды и ее можно применять для определения различных фенолов из водных растворов с фотометрическим определением суммарного содержания фенолов. Усовершенствованный алгоритм экстракционно-спектрофотометрического способа определения фенолов в очищенных сточных водах включает следующие операции: анализируемую пробу воды объемом 10 мл подкисляют H_2SO_4 до pH 2—3, насыщают $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, добавляют 1 мл МГК и встряхивают на вибросмесителе 15 мин. После расслаивания фаз органическую фазу отделяют и проводят реэкстракцию в водно-солевой растворе при pH 9. После реэкстракции отбирают 5 мл равновесной водно-солевой фазы, добавляют 1 мл диазотированного 4-нитроанилина и фотометрируют.

Для повышения рентабельности пробоподготовки были предложены бинарные гидрофобные

Таблица 1. Результаты определения фенолов в водных растворах; $n = 5, P = 0,95$

Введено, мг/л				Найдено, мг/л	W, %
фенол	крезолы			сумма	
	о-	м-	п-		
1,00	1,00	1,00	1,00	4,00±0,07	7,8
0,10	0,10	0,10	0,10	0,39±0,01	8,4
0,01	0,01	0,01	0,01	0,040±0,003	10,2

Таблица 2. Коэффициенты распределения D фенола в экстракционных системах гексан — модификатор — $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Объемная доля активного растворителя (φ_2)	D	
	Гексан — ИПС	Гексан — CHCl_3
0	14±1	14±1
0,01	160±13	15±1
0,02	170±16	16±1
0,04	200±20	18±1
0,05	240±21	19±1
0,10	360±32	23±2
0,34	500±46	31±2
0,50	730±50	26±2
1,0	550±39	8±1

системы разбавитель — кетон, в которых в качестве разбавителя использовали ряд неполярных растворителей, например гексан, в присутствии и в отсутствие высаливателя. Получены коэффициенты распределения 10 фенолов в 10 гидрофобных бинарных экстракционных системах [1—5].

Правильность разработанного экстракционно-спектрофотометрического способа определения фенолов с использованием гидрофобных экстракционных систем в водных растворах оценивали методом «введено — найдено» (табл. 1). Был установлен предел обнаружения 10^{-2} мг/л. Способ не селективен (возможно определение только «фенольного индекса»), суммарная относительная погрешность определения не превышает 10%, а продолжительность единичного анализа составляет 30—45 мин. Недостатком экстракционной гидрофобной системы является необходимость проведения рекстракции и сравнительно высокая стоимость экстрагентов.

Многие алкилфенолы, особенно высокогидрофобные, анализируют с использованием нормально-фазовой ВЭЖХ [8, 12], в которой в качестве подвижных фаз также применяют бинарные смеси гексан — модификатор. В качестве модификатора наиболее пригодны ИПС, ХФ и некоторые другие растворители [8, 12, 13]. Следовательно, в качестве бинарных экстракционных систем для нормально-фазовой ВЭЖХ наиболее целесообразны системы с тем же составом, что и подвижные фазы, именно поэтому такие смеси растворителей были изучены и в качестве экстрагентов (табл. 2).

Для коэффициентов D в смешанных растворителях характерно явление синергизма: в области составов бинарных смесей, близких к эквиобъемным, наблюдаются максимальные значения коэффициентов D [15]. Как видно из табл. 2, для ЖЖЭ фенола и последующего анализа методом нормально-фазовой ВЭЖХ бинарные смеси ГК — ИПС (протонодонорный активный модифика-

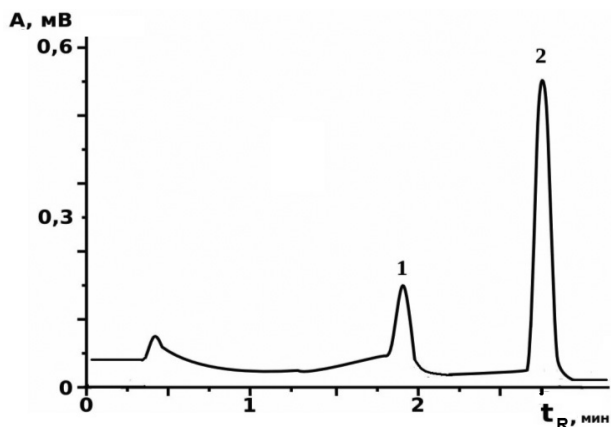


Рис. 2. Хроматограмма смеси фенола (2) и *о*-крезола (1), элюент гексан — ИПС (92,5:7,5), расход 100 мкл/мин; сорбент Силасорб 600, зернение 7 мкм; размер колонки 2×64 мм; $\lambda = 270$ нм

тор) предпочтительнее, чем смеси ГК — ХФ. В данном случае модификатор облегчает перенос молекулы фенола из водной в органическую фазу, образуя с последним сольват [1].

Гидрофобно-гидрофильная экстракция. С учетом данных по ЖЖЭ в гексановых смесях разработана методика экстракционно-хроматографического определения фенола и *о*-крезола в очищенных сточных водах. Методика включает экстракционное концентрирование гидрофобно-гидрофильной смесью и хроматографическое определение в условиях нормально-фазовой ВЭЖХ. Пробоподготовка: 10 мл анализируемой воды подкисляют H_2SO_4 до pH 2—3, затем насыщают $(NH_4)_2SO_4$ и добавляют 5 мл бинарной смеси ГК — ИПС и встряхивают на вибросмесителе 15 мин. После расслаивания фаз органическую фазу отделяют и хроматографируют методом ВЭЖХ (рис. 2). Правильность разработанного экстракционно-хроматографического способа определения фенолов в водных растворах оценивали методом «введено — найдено» (табл. 3), предел обнаружения 10^{-2} мг/л,

способ селективен (возможно раздельное определение фенолов), суммарная относительная погрешность определения не превышает 10%, продолжительность единичного анализа также не более 30—45 мин.

Гидрофобно-гидрофильные растворители как экстрагенты фенолов можно использовать преимущественно в присутствии высаливателей, наиболее эффективными из которых оказались $(NH_4)_2SO_4$ и Li_2SO_4 . Такие растворители образуют равновесную органическую фазу, содержащую от 0,5 до 5 об.% воды. Получены коэффициенты распределения 15 фенолов в системах с 10 гидрофобно-гидрофильными растворителями в присутствии 7 высаливателей. Наиболее перспективные экстракционные системы приведены в табл. 4. Данные экстракционные системы легко адаптируются как к экстракционно-спектрофотометрическим, так и экстракционно-электрохимическим способам анализа или экстракционно-хроматографическим со спектрофотометрическим или электрохимическим детектированием.

Так, нами предложен способ раздельного определения фенола и формальдегида в очищенных водах, который включает 2-х кратное экстракционное извлечение фенола и формальдегида с помощью АЦА в присутствии $(NH_4)_2SO_4$. Одну треть экстракта помещают в ячейку для потенциометрического титрования, добавляют дифференцирующий растворитель — ДМФА и определяют фенол, к оставшейся 2/3 части экстракта добавляют ацетат аммония и проводят спектрофотометрическое определение формальдегида. Способ апробирован при анализе смывных вод от отделочных строительных материалов [14].

Гидрофильные экстракционные системы для извлечения фенолов из водных растворов можно применять только в присутствии высаливателей, например, сульфата аммония [1], или при низких температурах [11]. Изучение коэффициентов рас-

Таблица 3. Результаты определения методом нормально-фазовой ВЭЖХ фенола и *о*-крезола в экстракте на основе бинарной смеси гексан — ИПС; $n = 5$, $P = 0,95$

Введено, мкг/л		Найдено, мкг/л		$S_r \cdot 10^{-2}$	$W, \%$
фенол	<i>о</i> -крезол	фенол	<i>о</i> -крезол		
1,0	1,0	0,99±0,08	0,98±0,08	3,2	7,6
10,0	10,0	9,80±0,23	9,82±0,24	9,1	2,4
100,0	100,0	99,95±1,53	99,94±1,54	59,5	1,5

Таблица 4. Коэффициенты распределения D фенолов в системах гидрофобно-гидрофильный растворитель — водно-солевой раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; $n = 5$; $P = 0,95$

Фенол	МЭК	АЦА	БС	ИБС	ВБС	МА	ЭА
фенол	870±50	380±20	510±25	530±25	560±27	720±33	650±30
<i>o</i> -крезол	900±55	420±30	560±25	600±30	640±30	760±38	700±30
<i>o</i> - <i>трет</i> -бутилфенол	1500±110	700±35	780±30	810±35	850±45	900±40	850±40
2,6-ди- <i>трет</i> -бутилфенол	1800±150	800±40	850±45	870±35	900±45	930±45	900±45
ионол	1900±150	850±45	900±50	920±55	950±50	1000±60	950±50

пределения D 10 фенолов в гидрофильных экстракционных системах на основе 9 растворителей в присутствии Li_2SO_4 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ показало, что наиболее эффективными экстракционными системами являются гидрофильные бинарные смеси: ацетон — вода, МП — вода, БЛ — вода, ТБС — вода, ИПС — вода, ДО — вода и АН — вода. На рис. 3 представлена в качестве наглядного примера зависимость коэффициентов D фенолов от состава гидрофильной экстракционной системы вода — МП (φ_2) и параметра гидрофобности фенола ($\log P$). Видно, что при увеличении содержания воды в органической фазе коэффициенты распределения фенолов увеличиваются, а затем наступает эффект

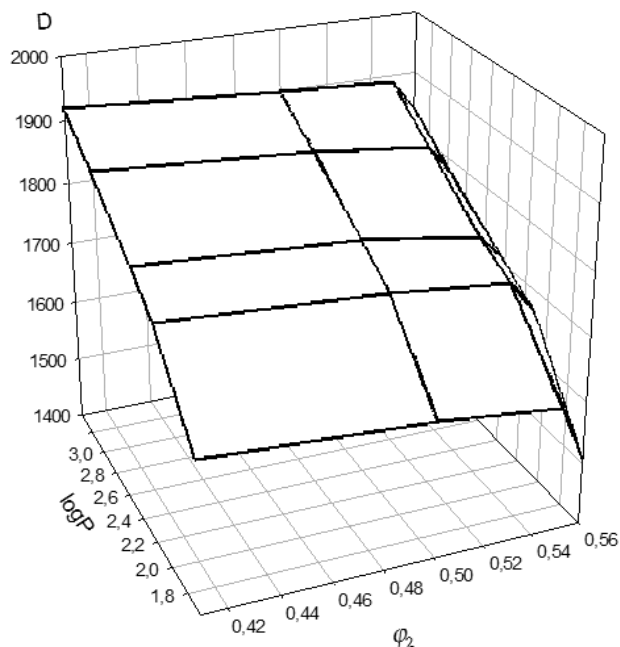


Рис. 3. Зависимость коэффициента D фенолов от объемной доли активного растворителя φ_2 для бинарных смесей вода — N-метилпирролидон и параметра гидрофобности Ганча — Лео $\log P$ фенолов

насыщения. Таким образом, насыщение водой органической фазы также способствует за счет сольватационных эффектов извлечению фенолов из водно-солевой фазы.

Были разработаны экстракционно-электрохимические и экстракционно-хроматографические способы определения различных фенолов с использованием гидрофильных систем [10, 11, 16]. Так, для отдельного определения фенола и крезолов предложен экстракционно-кондуктометрический способ. Алгоритм экстракционно-кондуктометрического способа определения заключается в следующем: 10 мл анализируемой водной пробы подкисляют H_2SO_4 до pH 2—3, насыщают $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 5 мл ТБС и встряхивают на вибросмесителе. Затем отбирают 5 мл равновесной органической фазы, добавляют 1 мл дифференцирующего растворителя ДМФА и титруют фенол и крезолы кондуктометрическим методом по кислотно-основному механизму. Изомеры крезолов определяются суммарно, в тоже время известно, что *n*-крезол способен легко окисляться [17]. Возможна реализация 2 способов селективного определения *n*-крезола из смеси фенола и изомеров крезолов с учетом окислительно-восстановительных свойств этих фенолов [18].

Экстракционные системы ацетон — вода и МП — вода хорошо совместимы с потенциометрическим определением фенолов по кислотно-основному механизму. В ацетоновом экстракте возможно отдельное определение фенола, крезолов и нитрофенолов [18], а в экстракте МП — вода отдельно титруются пространственно-затрудненные фенолы (рис. 4).

Очищенные сточные воды фотолабораторий содержат восстановители — метол и гидрохинон. Раздельное определение этих соединений возможно после предварительного экстракционного раз-

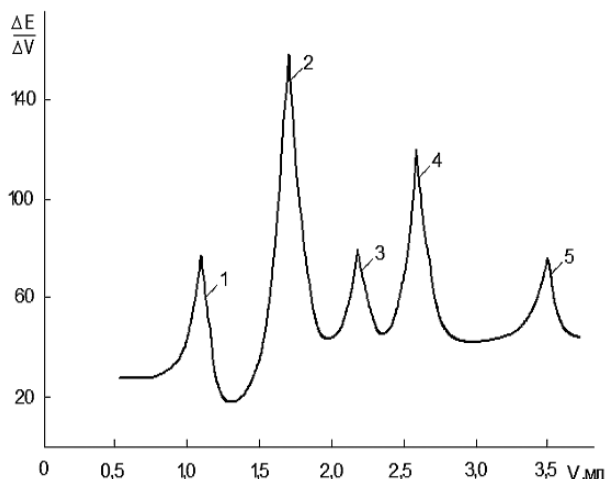


Рис. 4. Дифференциальная кривая потенциметрического титрования фенола (1), 4-*tert*-бутил-фенола (2), 2,6-ди-*tert*-бутилфенола (3), 2,4,6-три-*tert*-бутилфенола (4) и ионола (5) раствором КОН в ИПС (0,1 моль/л) в среде N-метилпирролидона

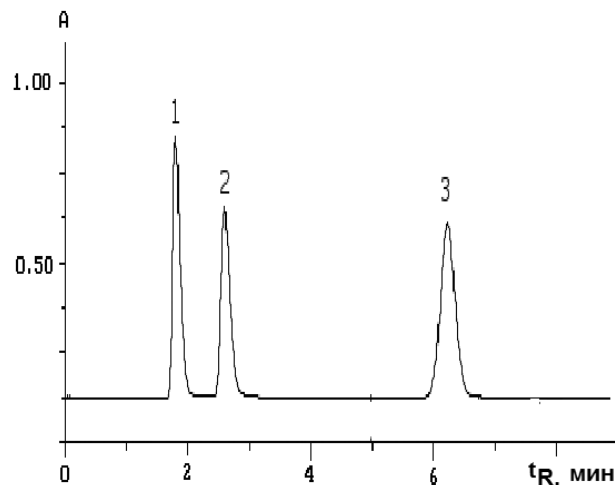


Рис. 5. Хроматографическое разделение алкилфенолов в условиях изократической обращенно-фазовой ВЭЖХ (Nucleosil 100-C18, 5 мкм, 4×250 мм, 274 нм, вода — ацетонитрил 1 : 4, расход элюента 1 мл/мин, пробы 20 мкл): 1 — фенол; 2 — *o-tert*-бутилфенол; 3 — ионол

деления. Ранее было установлено, что гидрохинон переходит в водно-диоксановую фазу, а метол остается в водно-солевом растворе [16,18]. Это позволяет осуществить экстракционно-вольтамперометрическое определение. Способ отдельного определения метола и гидрохинона в сточных водах фотолабораторий апробирован в ООО «Эковатер» (г. Воронеж) и подтвержден патентом РФ [19].

Отдельно следует остановиться на гидрофильных экстракционных системах вода — ИПС и вода — ацетонитрил. ИПС обладает универсальной растворимостью, так как хорошо смешивается с неполярными растворителями и водой [12, 13]. Применяя ИПС для ЖЖЭ, можно выделять гидрофобные алкилфенолы из гидрофобных матриц, например растительного или трансформаторного масла, латексов и каучуков [7—9, 22].

Нами отработан следующий алгоритм пробоподготовки методом ЖЖЭ: в 10 мл анализируемого гидрофобного образца добавляют 5 мл изопропанольного раствора NH_3 и встряхивают на вибросмесителе 15 мин. После расслаивания фаз изопропанольный раствор отделяют и растворяют в воде. Затем водно-изопропанольный раствор подкисляют до pH 2—3, насыщают $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и встряхивают 15 мин. После расслаивания фаз органическую фазу отделяют и хроматографируют. Далее фенол, *o*-крезол, *o-tert*-бутилфенол и ионол в изопропанольном экстракте определяют методом обращенно-фазовой ВЭЖХ (рис. 5).

При анализе латексной основы перцового пластыря для ЖЖЭ вносят 0,5—1,0 г измельченного образца в 5 мл изопропанольного раствора NH_3 и встряхивают на вибросмесителе в течение 15 мин. Затем органическую фазу отделяют и растворяют в воде, подкисляют H_2SO_4 до pH 2—3, насыщают $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и встряхивают на вибросмесителе 15 мин. Полученный экстракт растворяют в воде с последующим высаливанием фенолов в водно-изопропанольную фазу и анализируют на наличие ионола и капсаициноидов (также фенольные производные) методом обращенно-фазовой ВЭЖХ [22].

Ацетонитрил, как известно, наиболее широко используемый активный компонент подвижной фазы в обращенно-фазовой ВЭЖХ [12, 13]. Установлено, что водно-ацетонитрильные смеси в присутствии $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ образуют самостоятельную фазу, содержащую от 6 до 32 об. % воды, в том числе возможно получение органической фазы с азеотропным составом АН — вода (84:16) [20]. Возможность применения азеотропного состава позволяет реализовать один из критериев оптимальности экстрагента — легкая регенерация за счет простой перегонки. Нами испытаны 2 способа ЖЖЭ фенолов ацетонитрилом: путем высаливания ацетонитрила из водных растворов $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [10] и методом холодной ЖЖЭ [11]. В первом способе 10 мл анализируемого раствора подкисляют H_2SO_4 до pH 2—3, насыщают $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и добавляют 5 мл ацетонитрила и встряхивают на виброс-

Таблица 5. Результаты определения фенола (1), *o*-крезола (1), *m*-крезола (3), *p*-крезола (4), *o*-трет-бутилфенола (5) и ионола (6) различными способами; $n = 5$, $P = 0,95$

Введено, мг/л	Найдено, мг/л				W, %
1—6	«фенольный индекс»*				
0,100	0,590±0,010				1,7
0,010	0,060±0,002				3,3
1—6	«фенольный индекс»**				
0,100	0,570±0,040				5,0
0,010	0,058±0,005				8,6
Метод обращенно-фазовой ВЭЖХ					
1—6	1	2, 3, 4 (смесь)	5	6	
0,100	0,100±0,005	0,300±0,02	0,100±0,004	0,100±0,006	5,0
0,010	0,010±0,001	0,030±0,003	0,010±0,001	0,010±0,001	10,0

*) титриметрический метод (иодометрия); **) спектрофотометрический метод.

месителе 15 мин. После расслаивания фаз органическую фазу отделяют и хроматографируют в условиях обращенно-фазовой ВЭЖХ [10]. Во втором способе 10 мл анализируемой пробы подкисляют H_2SO_4 , добавляют 10 мл ацетонитрила и помещают в морозильную камеру при температуре $-10\text{ }^\circ\text{C}$ на 30 мин. Затем отделяют равновесную водно-ацетонитрильную фазу и хроматографируют [11]. Оба способа пробоподготовки применимы для экстракционно-хроматографического определения фенолов в водных растворах, в отделочных строительных материалах [10, 20, 21].

Метрологические исследования показали, что экстракционно-инструментальные методики определения фенолов в конденсированных средах характеризуются низкими пределами обнаружения (10^{-3} мг/л). Их правильность проверена методом «введено — найдено», суммарная относительная погрешность определения не превышает 10%, продолжительность единичного анализа составляет 30—45 мин. Установлено, что экстракционно-хроматографические методики уступают титриметрической по точности, но, как электрохимические и спектрофотометрические методики, более экспрессны и имеют существенное преимущество — высокую селективность, возможность одновременного определения нескольких фенолов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Учет особенностей ЖЖЭ фенолов смешанными гидрофобно-гидрофильными и гидрофильными растворителями позволяет усовершенствовать способы экстракционно-инструментального определения фенолов в очищенных сточных водах, смывах, отделочных рулонных и плиточных материалах, полимерах, композитах, латексах, каучуках, растительных и технических маслах. Анализ базы данных по коэффициентам распределения фенольных соединений в гидрофобных, гидрофобно-гидрофильных, гидрофильных экстракционных системах показывает, что для определения фенолов в конденсированных гидрофобных и гидрофильных средах наиболее эффективны гидрофобно-гидрофильные и гидрофильные смеси растворителей в комплексе с высаливателями. Они наиболее хорошо совместимы с инструментальными (электрохимическими, спектрофотометрическими и жидкостнохроматографическими) методами определения фенолов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Подолина Е.А., Рудаков О.Б. // Бутлеровские сообщения. 2009. Т. 15. № 2. С. 24—36.
2. Рудаков О.Б., Хорохордина Е. А., Подолина Е. А. и др. // Бутлеровские сообщения. 2009. Т. 18. № 8. С. 55—62.

3. *Хорохордина Е.А., Подолина Е.А., Рудаков О.Б.* // Бутлеровские сообщения. 2009. Т. 17. № 6. С. 60—66.
4. *Рудаков О.Б., Фан Винь Тхинь, Григорьев А.М. и др.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. № 4. С. 582—589.
5. *Рудакова Л.В., Подолина Е.А., Рудаков О.Б.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. № 2. С. 177—190.
6. *Коренман Я.И.* Коэффициенты распределения органических соединений / Справ. Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. ун-та, 1992. 336 с.
7. *Рудаков О.Б., Фан Винь Тхинь, Подолина Е.А. и др.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т. 8. № 1. С. 141—146.
8. *Рудаков О.Б., Подолина Е.А., Коренман Я.И. и др.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2001. Т. 1. Вып. 1. С. 45—51.
9. *Рудаков О.Б., Хорохордина Е.А., Фан Винь Тхинь и др.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т. 8. Вып. 2. С. 339—345.
10. *Подолина Е.А., Рудаков О.Б., Хорохордина Е.А. и др.* // Журн. аналит. химии. 2008. Т. 63. № 5. С. 514—518.
11. *Подолина Е.А., Рудаков О.Б., Фан Винь Тхинь и др.* // Журн. аналит. химии. 2010. Т. 65. № 2. С. 121—123.
12. *Рудаков О.Б., Востров И.А., Федоров С.В. и др.* Спутник хроматографиста. Методы жидкостной хроматографии. Воронеж: Водолей, 2004. 528 с.
13. *Садек П.* Растворители для ВЭЖХ / Пер. с англ. А.А. Горбатенко и Е. И. Ревинной. М.: БИНОМ, 2006. 704 с.
14. Пат. РФ №2075075 // Изобретения. 1997. Бюл. № 7.
15. *Рудаков О. Б., Подолина Е. А., Хорохордина Е. А. и др.* // Журнал физической химии. 2007. Т. 81. № 12. С. 2278—2283.
16. *Подолина Е.А., Харитоновна Л.А., Рудаков О.Б. и др.* // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. № 12. С. 9—12.
17. *Френсис А.* Равновесие жидкость-жидкость. М.: Химия, 1969. 238 с.
18. *Подолина Е.А.* Дис. ...канд. хим. наук. М.: ВЗИПП, 1995. 125 с.
19. Пат. РФ №2172952 // Изобретения. 2001. Бюл. № 24.
20. *Хорохордина Е. А., Рудаков О. Б., Черепанин А. М. и др.* // Конденсированные среды и межфазные границы. 2009. Том 11. № 4. С. 344—348.
21. *Фан Винь Тхинь, Хорохордина Е.А., Подолина Е. А. и др.* // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2008. № 1. С. 47—54.
22. *Rudakov O.B., Phan Vinh Thinh, Tran Thi Hoang Quyen* // Journal of Analytical Sciences (Vietnam). 2009. V. 14. № 2. P.47—50.

Подолина Елена Алексеевна — доцент кафедры физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета; тел.: (4732) 717617, e-mail: podolina@elpol.ru

Грошев Евгений Николаевич — начальник учебно-пожарной части Воронежского института государственной противопожарной службы МЧС России; тел.: (4732) 363305, e-mail: vigps@mail.ru

Рудаков Олег Борисович — д.х.н., профессор, зав. кафедрой физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета; тел.: (4732) 717617, e-mail: rudakov@vgasu.vrn.ru

Podolina Elena A. — PhD (chemical sciences), associate professor of the chair of physics and chemistry; Voronezh State University of architecture and civil engineering; tel.: (4732) 717617; e-mail: podolina@elpol.ru

Groshev Eugeny N. — the chief of educational fire brigade of the Voronezh Institute of the State Fire-Prevention Service of the Ministry of Emergency Measures of Russia; tel.: (4732) 363305, e-mail: vigps@mail.ru

Rudakov Oleg B. — grand PhD (chemistry), professor, head of the chair of physics and chemistry; Voronezh State University of architecture and civil engineering; tel.: (4732) 717617, e-mail: rudakov@vgasu.vrn.ru