



УДК 543:556.114

Экстракционное вымораживание карбоновых кислот из водного раствора в ацетонитрил в условиях действия поля центробежных сил

Бехтерев В.Н.

*Сочинский государственный университет, Сочи
ВНИИ цветоводства и субтропических культур, Сочи*

Поступила в редакцию 30.08.2015 г.

Изучено экстракционное вымораживание одноосновных карбоновых кислот C_2-C_8 из воды в ацетонитрил в условиях действия поля центробежных сил. В результате одной процедуры экстракции достигнута 22-37-кратная степень концентрирования. При использовании газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием предел обнаружения уксусной и пропионовой кислоты составил 0.1 мг/л, масляной, валерьяновой, капроновой, энантовой и каприловой – 0.05 мг/л. Установленные закономерности извлечения аналитов укладываются в рамки ранее предложенной теоретической модели, основанной на сорбционном механизме распределения между поверхностью льда и жидкой фазой незамерзающего экстрагента. Продемонстрированы перспективы применения метода в анализе растительных объектов.

Ключевые слова: экстракционное вымораживание, центрифугирование, карбоновые кислоты, концентрирование, водные растворы, газовая хроматография.

Extractive freezing-out of carbonic acids from aqueous solution into acetonitrile under conditions of action of a field of centrifugal forces

Bekhterev V.N.

Sochi state university, Sochi

In the first time the Extractive freezing-out of monobasic carbonic acids C_2-C_8 from water into acetonitrile in the conditions of action of a field of centrifugal forces is studied. Influence of speed of rotor's rotation of the centrifuge on amount of the obtained extract is studied. As a result of one procedure of extraction it is reached 22-37-fold extent of concentration. Application of that extraction method together with a gas chromatography with flame ionization detecting allowed to reach a determination limit in water of acetic and propionic acid made 0.1 mg/l, butanoic, pentanoic, hexanoic, heptanoic and octanoic acids 0.05 mg/l. The obtained extraction's regularities of analytes keep within a framework of earlier offered theoretical model based on the sorption mechanism of distribution between a surface of ice and a liquid phase of a nonfreezing extractant. Prospects of application of a method in the analysis of vegetable objects on the example of determination of salicylic acid are shown.

Keywords: extractive freezing-out, centrifugation, carbonic acids, concentrating, aqueous solutions, gas chromatography

Введение

Метод экстракционного вымораживания (ЭВ) [1] к настоящему времени уже находит свое практическое применение в качестве этапа пробоподготовки при

определении органических кислот, фенолов в воде [2, 3], в судебно-медицинской экспертизе [4, 5], для решения фармакологических и биохимических задач [6]. Позднее, бразильскими учеными, начиная с 2007г. и, к сожалению, как это иногда бывает, не ссылаясь на приоритет российских работ, данный принцип был успешно применен для определения ряда пестицидов в воде, в молоке и прочих водосодержащих пищевых продуктах [7-11], бензодиазепинов в моче [12]. Несмотря на то, что в указанных работах используемый прием предварительной подготовки проб назван как liquid-liquid extraction method and low temperature purification (LLE-LTP), т.е. метод жидкость-жидкостной экстракции и низкотемпературной очистки [8], в его основе лежит тот же самый подход к способу извлечения аналитов, сочетающий экстракцию и вымораживание, который разработан ранее нами [1] с датой приоритета 27.04.2005г. Метод основан на перераспределении целевых веществ между жидкой органической фазой незамерзающего растворителя и образующейся твердой фазой льда во время замораживания пробы после добавления экстрагента. Нами указанному способу извлечения аналитов в опубликованных работах, в т.ч. переводных изданиях академических журналов, предложено название экстракционное вымораживание (ЭВ), extractive freezing-out (EF) [3, 13].

Широкому применению экстракционного вымораживания в пробоподготовке способствует ряд его выгодных качеств. В отличие от кристаллизационных методов концентрирования [14, 15] обладает избирательностью [13, 16], а также возможностью устранения ионного фона и растворенных неорганических веществ. Существенным достоинством ЭВ перед сорбцией [17] и твердофазной экстракцией [18] является отсутствие затруднений при исследовании дисперсных систем [4, 5], что имеет важное значение в анализе биологических объектов. Для использования в пробоподготовке метод ЭВ весьма прост: не требует применения сложного лабораторного оборудования для контроля степени кристаллизации образца. Его эффективностью и избирательностью можно управлять, варьируя условия (рН среды, температуру) и полярность экстрагента. Кроме того, способ ЭВ дает возможность применять гидрофильные экстрагенты без дополнительной модификации пробы, в частности, без высаливания. А экстракты, получаемые при использовании ацетонитрила, совместимы с обращено-фазовым вариантом ВЭЖХ.

Следует добавить, что разъединение отдающей и принимающей фаз при ЭВ в отличие от традиционной жидкость-жидкостной экстракции (ЖЖЭ) [19], а также низкотемпературной жидкость-жидкостной экстракции (НТЖЖЭ) [20], зарубежного аналога subzero-temperature liquid-liquid extraction [21], необычайно просто и заключается лишь в декантации полученного экстракта с поверхности застывшей водной фазы. В методе НТЖЖЭ, основанном на способности водно-ацетонитрильных систем расслаиваться на две несмешивающиеся жидкие фазы определенного состава в температурном интервале от $-1,1$ до $-10,1$ °С при атмосферном давлении [22], разъединение отдающей и принимающей фаз осложнено, к тому же, конденсацией влаги на поверхности делительной воронки, что затрудняет установление границы раздела. Кроме того, из диаграммы состояния системы ацетонитрил-вода [22] при сравнении объемов принимающей и отдающей фаз, с учетом движения фигуративной точки, следует, что метод НТЖЖЭ проигрывает в степени концентрирования способу ЭВ.

Однако при разработке ЭВ осталась нерешенной задача сокращения захвата значительной части получаемого ацетонитрильного экстракта во время процедуры экстракции объемом твердой фазы. Данный эффект имел мало управляемый характер и зависел от целого ряда факторов, в т.ч. скорости охлаждения образца, наличия дисперсных частиц и т.д. Поэтому, несмотря на высокую воспроизводимость

величины концентрации аналита в экстрактах, их объем существенно варьировал в параллельных определениях при выполнении процедуры ЭВ [13]. В качестве причины указывался известный факт наличия жидких микровключений в твердой фазе льда при замораживании водных растворов [23], а также и то обстоятельство, что образующаяся твердая фаза имеет поликристаллическую структуру с множеством трещин. В них за счет капиллярных сил [16] втягивается жидкая органическая фаза, т.е. экстракт. В результате, с уменьшением доли ацетонитрила в исходном образце его смеси с водой, начиная с объемного соотношения ацетонитрил : вода = 1 : 3,3 по объему, уже почти вся масса экстракта оказывалась включенной в объем льда [13], что не позволяло его отделить для дальнейших исследований. И, как следствие, не смотря на высокую степень извлечения аналитов, не удалось достичь степени концентрирования более 3-4 карт.

В настоящей работе для сокращения потерь экстракта в виде включений в объеме твердой фазы экспериментально проверена возможность осуществления процесса экстракционного вымораживания в условиях действия поля центробежных сил (ЭВЦ). Исследования проводили с использованием лабораторной установки собственного изготовления на базе морозильной камеры Ardo CFR 110 A (Италия), в которой применены конструкционные элементы и детали серийно выпускаемой центрифуги ОПн-8 (Киргизия). Модельными системами служили растворы одноосновных карбоновых кислот в водно-ацетонитрильных смесях. Данный выбор с практической точки зрения обусловлен, с одной стороны, тем, что их присутствие в природных водах может свидетельствовать о близости нефти [24]. С другой, изучение ряда важнейших функций органических кислот в физиологии растений [25-27] и животных [28] требует разработки экспрессных и более эффективных методов подготовки биологических проб, содержащих воду, как известно, в значительном количестве.

Эксперимент

Одноосновные карбоновые кислоты: уксусная х.ч. (Шосткинский завод химреактивов, РФ), пропионовая «Extra pure» (Ferak, ФРГ), масляная марки ч. (Новочеркасский завод синтетических продуктов, РФ), валерьяновая марки ч. (ЗАО «Вектон», РФ), капроновая марки ч. (ЗАО «Вектон», РФ), энантовая марки ч. (ЗАО «Вектон», РФ), каприловая марки ч. (ЗАО «Вектон», РФ). В качестве экстрагента при ЭВ применяли ацетонитрил сорта «0» (НПК «Криохром», РФ). Приготовление модельных и стандартных растворов органических веществ, определение массы (соответственно объема) анализируемого экстракта вели с использованием аналитических весов ЛВ-210-А (ЗАО «Сартгосм» г. С-Петербург, Россия) с погрешностью взвешивания не превышающей 0.5 мг.

Получаемые образцы и стандартные смеси исследовали методом газовой хроматографии на хроматографе «Кристаллюкс» с пламенно-ионизационным детектором (ООО НПФ «Мета-Хром» г. Йошкар-Ола, Россия) и капиллярной колонкой фирмы Phenomenex длиной 60 м, внутренним диаметром 0.53 мм, стационарная фаза ZB-WAX, толщина пленки 1.00 мкм.

Эксперимент проводили следующим образом. Образцы готовили путем смешивания до полного растворения заданных объемов воды и ацетонитрила, содержащего модельную смесь указанных выше карбоновых кислот, в стеклянных виалах емкостью 12 мл диаметром 19 мм высотой 65 мм (фирмы National Scientific) с герметично завинчивающимися пробками, оснащенными силиконовыми

прокладками (фирмы Chromacol). Причина использования раствора кислот в ацетонитриле связана с тем, что изучаемые одноосновные карбоновые кислоты обладают значительной поверхностной активностью в отношении границы раздела воздух – вода, которая растет с увеличением углеводородной цепи. Кроме того, известно, что они могут в водных растворах сорбироваться и на стеклянной поверхности химической посуды, а также выделяться в воде в отдельную фазу [29]. В опытах было показано, что погрешность получаемых результатов определения аналитов в экстрактах значительно снижается при замене водных растворов на ацетонитрильные. Полученные образцы после интенсивного встряхивания и выравнивания газового давления до атмосферного посредством отвинчивания, завинчивания пробок на флаконах помещали в уже охлажденный до соответствующей температуры ротор центрифуги. Контроль температуры вели с помощью цифрового термометра «Testo 174Т» (фирма Testo AG, Germany). После этого сразу же проводили центрифугирование в течение 45÷50 мин с заданной скоростью вращения ротора, за которой следили с помощью тахометра «UT372» (фирма UNIT, Hong Kong). По окончании процесса ЭВЦ декантированием отделяли образующийся над кристаллической поверхностью льда жидкий ацетонитрильный экстракт в пенициллиновые флаконы с пластиковыми пробками. Экстракты взвешивали и проводили ГХ-определение в них карбоновых кислот.

Обсуждение результатов

Центрифугирование широко применяется в химии, биологии, медицине для ускорения процессов сепарации, фильтрации, отстаивания и отжимания, удаления влаги [30]. Есть сведения [31], что в условиях действия центробежных сил происходит дегазация центрифугируемых жидкостей.

В результате одной процедуры экстракции одноосновных карбоновых кислот C_2 - C_8 из воды методом экстракционного вымораживания в условиях центрифугирования (ЭВЦ) образца при 5000 об./мин, как видно из табл. 1, была достигнута практически 22-37-кратная степень концентрирования аналитов. Удалось существенно снизить и долю экстрагента ацетонитрила в исходной смеси в сравнении с применяемым ранее вариантом ЭВ [1]. Обращает на себя внимание и факт высокой воспроизводимости массы (объема) экстракта, получаемого в результате процедуры ЭВЦ во время замораживания при восьми-, девятикратном превышении объема водного раствора над объемом экстрагента. При этом, как в случае ЭВ [32], сохранилась и хорошая воспроизводимость результатов определения содержания аналитов в анализируемых экстрактах ($C_{орг}$). Кроме того, следует отметить, что большая часть замерзшей водной фазы образца в этих условиях имеет вид прозрачного монокристаллического льда. Лишь в центральной его части остается небольшая поликристаллическая область с некоторым количеством вмерзших шарообразных пузырьков воздуха и, возможно, экстракта.

Соотношение макрокомпонентов экстракта, ацетонитрила и воды, согласно линии ликвидуса фазовой диаграммы, которая тщательно изучена в работе [22], после образования кристаллов льда в образце постоянен и определяется температурой проведения ЭВ. Это обусловлено тем, что в эксперименте с образовавшимися кристаллами льда сосуществует жидкая фаза постоянного состава из ацетонитрила и воды, масса которой равна количеству взятого для ЭВ незамерзающего в этих условиях ацетонитрила ($T_{пл.} = -44.9^\circ\text{C}$) и растворенной в нем при данной температуре воды. Учитывая диаграмму состояния [22], зная состав жидкой фазы, можно

определить общий объем (массу) жидкости–экстракта и, соответственно, степень извлечения аналита из воды. При данных условиях экстракт состоит примерно на 94-95%(масс.) из ацетонитрила [22].

Из сопоставления исходных смешиваемых объемов экстрагента и водного раствора видно также, что эффект концентрирования кислот C_4-C_8 в отличие от уксусной и пропионовой кислот в данных условиях несколько превышает расчетный. Даже если принять, что при экстракционном вымораживании происходит полное 100%-ное извлечение аналитов из воды в ацетонитрил. Объяснением этому, по-видимому, является поверхностная активность указанных кислот в отношении границы раздела образующейся жидкой фазы экстракта с воздухом. Иными словами, степень концентрирования карбоновых кислот C_4-C_8 во время ЭВЦ дополнительно усиливается их поверхностной активностью, т.е. повышенной концентрацией в поверхностном слое экстракта, контактирующем с воздушной фазой. В этой связи понятным является и тот факт, что данный эффект возрастает с ростом углеродной цепи молекулы (табл. 1), а также уменьшением количества «отнимаемого» экстракта (уменьшения толщины его слоя) с поверхности твердой фазы по мере снижения доли экстрагента ацетонитрила в исходной смеси.

Таблица 1. Сравнение степени концентрирования $c_{org}/c_{вод}$ карбоновых кислот C_2-C_8 из воды в ацетонитрил при ЭВЦ в условиях действия поля центробежных сил с ранее предложенным способом ЭВ [1], $T_{зам.} = -23 \pm 1.5^\circ C$ ($n \geq 5$, $P = 0.95$)

Кислота	ЭВ [1]		ЭВ с центрифугированием при 5000 об./мин	
	АН:H ₂ O=1:4 ^{а)}	АН:H ₂ O=1:8 ^{а)}	АН:H ₂ O=1:9 ^{а)}	АН:H ₂ O=0.4:10 ^{а)}
	$m_{орг}=0.05 \pm 0.03$ ^{б)}	$m_{орг}=0.14 \pm 0.01$ ^{б)}	$m_{орг}=0.13 \pm 0.02$ ^{б)}	$m_{орг}=0.05 \pm 0.02$ ^{б)}
Уксусная	3.1 ± 0.34	5 ± 0.9	6 ± 1.5	22 ± 3.1
Пропионовая	3.2 ± 0.36	6.3 ± 0.8	7 ± 1.2	24 ± 3.1
Масляная	3.4 ± 0.37	7.7 ± 0.6	8.4 ± 0.5	26 ± 1.7
Валерьяновая	3.9 ± 0.35	9.2 ± 0.7	10.1 ± 0.4	29 ± 2.0
Капроновая	4.1 ± 0.38	10.3 ± 0.8	12 ± 1.2	29 ± 4.7
Энантовая	–	11 ± 1.0	13 ± 1.5	37 ± 3.9
Каприловая	–	12 ± 1.1	14 ± 2.0	34 ± 4.6

а) соотношение ацетонитрила и воды в исходном образце перед ЭВ, мл; б) масса получаемого экстракта в результате ЭВ, г; в) исходную концентрацию кислот в воде $c_{вод}$ варьировали от 10 до 600 мкг/мл

В эксперименте установлено также, что полученные результаты экстракционного вымораживания в условиях действия поля центробежных сил на модельных смесях одноосновных карбоновых кислот C_4-C_8 (выполнено более 600 измерений) укладываются в рамки предложенной ранее адсорбционной модели ЭВ [3, 13, 16]. Она объясняет линейную зависимость концентрации аналита в получаемом экстракте c_{org} от величины отношения его массы в анализируемом водном растворе к объему экстрагента M_o/V_{extr} (рис. 1) и базируется на сорбционном механизме распределения аналита между поверхностью льда и жидкой фазой незамерзающего экстрагента.

Вместе с тем, как видно из табл. 2, применение центрифугирования при ЭВ органических кислот C_4-C_8 увеличивает угловой коэффициент $*K_{eq}$, в состав которого согласно модели ЭВ входит константа распределения аналита между жидкой фазой экстракта и поверхностью льда, а также параметры, характеризующие адсорбционные свойства аналита и физико-химическую природу экстрагента [3, 13, 32].

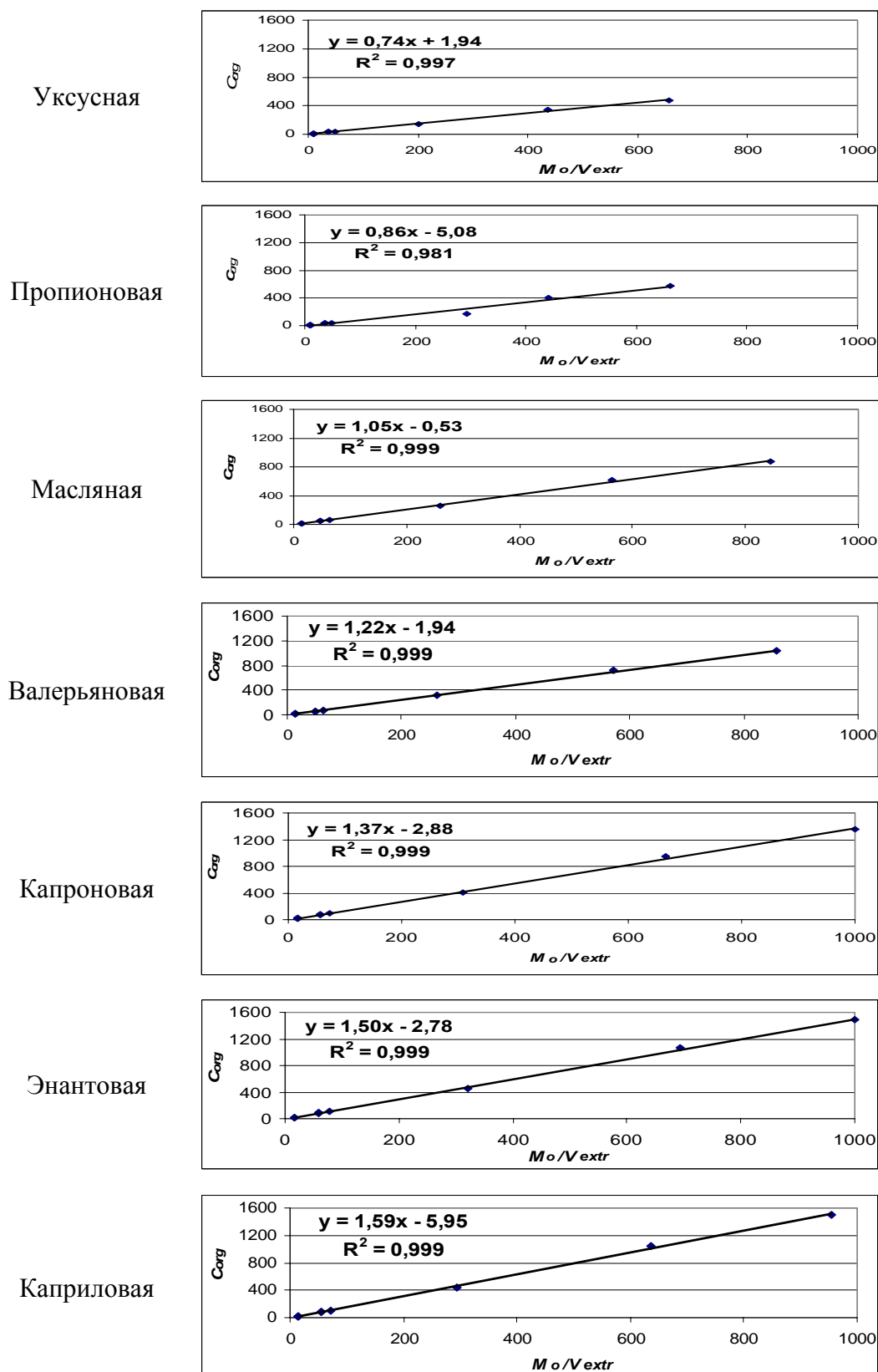


Рис. 1. Зависимость концентрации c_{org} аналита в получаемом экстракте от величины отношения его исходной массы в анализируемом водном растворе к объему экстрагента M_o/V_{extr} в гомологическом ряду карбоновых кислот C_2-C_8 . $T_{зам.} = -23 \pm 1.5^\circ C$

В итоге увеличение $*K_{eq}$ приводит к росту степени концентрирования анализа $c_{орг}/c_{вод}$ при переходе к режиму экстракционного вымораживания в условиях действия поля центробежных сил. Если предположить, что механизм экстракции остался прежним, то в соответствии с моделью это, по-видимому, связано, как минимум, с изменением сорбционных свойств поверхности образующейся кристаллической фазы льда, поскольку он, как отмечалось выше, получается более прозрачным, без трещин, следовательно, с менее развитой поверхностью.

Из табл. 2 видно также, что минимально определяемые концентрации указанных карбоновых кислот составили: уксусная и пропионовая кислота – 0,1 мг/л, масляная, валерьяновая, капроновая, энантовая и каприловая соответственно 0,05 мг/л. Откуда следует что, по пределу обнаружения предлагаемый способ определения кислот в воде существенно превосходит применяемый в настоящее время за рубежом метод EPA USA «5560 D. Gas Chromatographic Method» [33] прямого ввода анализируемой воды в хроматограф, согласно которому предел определения уксусной кислоты составляет 3 мг/л, а для остальных – 1 мг/л. Кроме того, преимущество разработанного нами метода еще и в том, что инъекция водных растворов в испаритель газового хроматографа существенно сокращает срок службы неподвижной жидкой фазы разделительной системы.

Таблица 2. Влияние условий ЭВ карбоновых кислот C₂-C₈ из воды в ацетонитрил на угловой коэффициент $*K_{eq}$ линейной зависимости $c_{орг} = *K_{eq} \cdot M_o / V_{extr}$, минимально определяемая концентрация анализа при ЭВЦ, T_{зам.} = -23±1.5°C

Кислота	ЭВ [16]	ЭВЦ при 4000 об./мин	
	$*K_{eq}$	$*K_{eq}$	C _{вод, min} , мг/л, АН:H ₂ O=1:9
Уксусная	0.79	0.74	0.1
Пропионовая	0.82	0.86	0.1
Масляная	0.90	1.05	0.05
Валерьяновая	0.92	1.22	0.05
Капроновая	0.90	1.37	0.05
Энантовая	1.09	1.50	0.05
Каприловая	1.22	1.59	0.05

В эксперименте установлено также, что масса получаемого экстракта зависит от числа оборотов центрифуги (рис. 2). Для образца состава АН:H₂O=1:9 на начальном участке увеличение скорости вращения ротора центрифуги от 0 до 3000 об./мин сопровождается довольно резким возрастанием массы экстракта. В диапазоне 4000-5000 об./мин, достигнув максимального значения, ее величина практически не меняется. Согласно техническим характеристикам используемого ротора РУ180Л при частоте вращения 4000 об./мин величина развиваемого ускорения центробежного поля в данном случае больше ускорения гравитационного поля в 1650 раз. Очевидно, при таких «перегрузках» уже нельзя исключить его влияния на формирование твердой фазы льда во время ЭВЦ.

С учетом полученных данных в целях оптимизации и практической точки зрения в случае анализа водных растворов можно ограничиться проведением экстракционного вымораживания при оборотах центрифуги порядка 4000 об./мин. Однако, принимая во внимание, что в реальных условиях объектами исследования будут сложные водосодержащие системы (например, биологические), в т.ч. дисперсные, параметр варьирования скорости вращения ротора центрифуги во время

ЭВЦ будет важным дополнительным инструментом в поиске наиболее выгодных условий сепарации и экстракции.

Предварительные результаты в ходе разработки методики определения салициловой кислоты в листьях персика уже показали, что предложенный в данной работе новый способ концентрирования целевых компонентов из водосодержащих сред, сочетающий ЭВ и центрифугирование, весьма эффективен. В замерзающей твердой фазе льда остается вся дисперсная масса биопробы, а получаемый экстракт представляет собой прозрачную жидкость. В комплексе с методом ВЭЖХ-УФ при навеске зеленой массы в 1 г однократная процедура ЭВЦ (объем экстрагента смеси 1:1 ацетонитрила с водой 4 мл) позволяет достичь минимально определяемой концентрации салициловой кислоты 20 мкг/г.

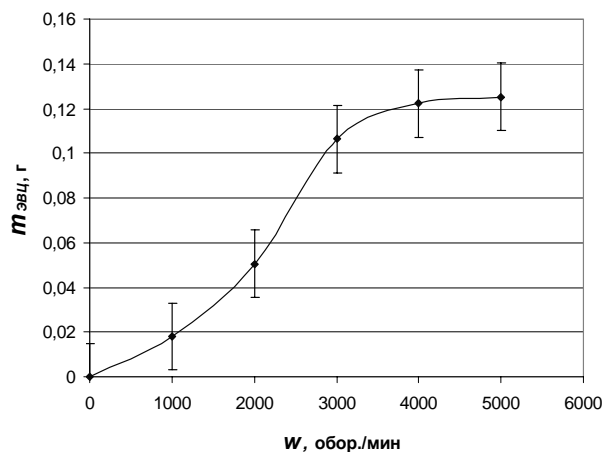


Рис. 2. Зависимость массы экстракта, получаемого в результате ЭВЦ от скорости вращения ротора центрифуги: объем ацетонитрила составлял 1 мл, воды 9 мл, $T_{\text{зам.}} = -32 \pm 2^\circ\text{C}$.

Детальное изучение влияния температуры проведения ЭВЦ вынесено за рамки данного исследования. Вместе с тем, изменение этого параметра с учетом температуры заморозки растворителей позволяет варьировать экстрагенты, управлять селективностью и эффективностью экстракции, содержанием влаги в получаемых экстрактах [32, 34]. Ближайшей перспективой изучения ЭВЦ является исследование динамики кристаллизации водной части образца в зависимости от состава экстракционной системы, оптимизация ЭВЦ для решения конкретных аналитических задач.

Заключение

Таким образом, проведение процесса экстракционного вымораживания в условиях действия поля центробежных сил позволило существенно уменьшить долю используемого экстрагента ацетонитрила в исходной смеси при определении одноосновных карбоновых кислот в воде, повысить степень их концентрирования. Благодаря такому сочетанию ЭВ и центрифугирования на этапе пробоподготовки удалось значительно снизить и минимальный предел определения кислот в воде, не прибегая к дериватизации. Наряду с дополнительным фактором регулирования эффективности экстракции путем изменения степени сепарации варьированием скорости центрифугирования экономятся материальные ресурсы за счет сокращения расхода экстрагента, отсутствия необходимости использования фильтрации,

соответствующих приспособлений и химической посуды. Сокращено количество операций и время подготовки пробы к физико-химическому исследованию.

Список литературы

1. Бехтерев В.Н. Патент РФ, №2303476, 2007.
2. Бехтерев В.Н. // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2010. №3. С. 17-23.
3. Бехтерев В.Н. // *Журн. аналит. химии*. 2008. Т. 63. № 10. С. 1045-1049.
4. Бехтерев В.Н., Гаврилова С.Н., Маслаков И.В. // *Судебно-медицинская экспертиза*. 2007. № 2. С. 32-35
5. Бехтерев В.Н., Гаврилова С.Н., Козина Е.П., Маслаков И.В. // *Судебно-медицинская экспертиза*. 2010. № 5. С. 22-24.
6. Бехтерев В.Н., Гаврилова С.Н., Кошкарева Е.В. // *Химико-фармацевтический журнал*. 2008. Т. 42. №2. С. 44-46.
7. Vieira H.P., Neves A.A., Queiroz M.E.L.R. // *Quimica Nova*. 2007. Vol. 30. No 3. pp. 535-540.
8. Goulart S.M., De Queiroz M.E.L.R., Neves A. A., De Queiroz J. H. // *Talanta*. 2008. No 75. pp.1320-1323.
9. De Pinho G.P., Neves A.A., De Queiroz M.E.L.R., Silvério F.O. // *Food Chemistry*. 2010. No 121. pp. 251-256
10. De Pinho G.P., Neves A.A., De Queiroz M.E.L.R., Silvério F.O. // *Food Control*. 2010. No 21. pp. 1307-1311.
11. Silvério F.O., Silva J.G.S., Aguiar M.C.S., de Pinho A.P. C. e G.P. // *Quimica Nova*, 2012. Vol. 35, No 10. pp. 2052-2056.
12. Magalhães E. J., Nascentes C. C., Augusti R. et al. // *American Journal of Analytical Chemistry*. 2012. No 3. p. 118-124.
13. Bekhterev V.N. // *Mendeleev Communications*. 2007. Vol. 17. pp. 241-243.
14. Бланк А.Б., Афанасиади Л.И. // *Журн. аналит. химии*. 1970. Т. 25. № 11. С. 2085-2093.
15. Эксперандова Л.П. // *Украинский хим. журнал*. 2005. Т. 71. № 9. С. 31-38.
16. Бехтерев В.Н. // *Журн. аналит. химии*. 2011. Т. 66. № 6. С. 608-613.
17. Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М., Рода И.Г. Адсорбция органических веществ из воды. Л.: Химия, 1990. 256 с.
18. Poole S.F., Wilson I.D. // *J. of Chromatography A*. 2000. № 1-2. pp. 1-465.
19. Коренман И.М. Экстракция в анализе органических веществ. М.: Химия. 1977. 200с.
20. Подолина Е.А., Рудаков О.Б., Фан Винь Тхинь, Рудакова Л.В. // *Журн. аналит. химии*. 2010. Т. 65. № 2. С. 121-123
21. Yoshida M., Akane A. // *Anal. Chem.* 1999. Vol. 71. p. 1918-1921.
22. Schneider G. M. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2002. Vol. 4. pp. 845-852.
23. Сергеев Г.Б., Батюк В.А. Криохимия. М.: Химия, 1978. 296 с.
24. Исследования в области органической гидрогеохимии нефтегазоносных бассейнов. Под ред. Е.А. Барс, В.М. Швец. Москва, Наука, 1982, 224 с.
25. Якушкина Н.И., Бахтенко Е.Ю. Физиология растений. Москва. ВЛАДОС. 2005. 403 с.
26. Сидоров Р.А., Цыдендамбаев В.Д. // *Физиология растений*. 2014. Т. 61. № 1. С.3-23.
27. Кожевникова А.М., Бехтерев В.Н. // *Субтропическое и декоративное садоводство. Научные труды ВНИИ цветоводства и субтропических культур Россельхозакадемии. Сочи*. 2012. Вып. 47. С. 183-193
28. Эккерт Р., Рэндалл Д., Огастин Д. Физиология животных: механизмы и адаптации. Т. 1. Москва, Мир. 1991. 424 с.
29. Чуйкин А.В., Григорьев С.В., Великов А.А. // *Журн. аналит. химии*. 2008. Т. 63. № 7. С. 738-744
30. Химическая энциклопедия. М., «Советская энциклопедия». 1998. Т. 5. 783 с.
31. Зинченко А.А., Шаталов В.М. // *Физика живого*. 2010. Т. 18. № 1. С. 31-35.
32. Бехтерев В.Н. Дис. докт. хим. наук. Москва, 2011, 271 с.
33. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 5560 D. Gas Chromatographic Method / 21-ad., USA-EPA. pp. 5-61.
34. Бехтерев В.Н. Заявка на Патент РФ № 2014114740/05(023102) / Положительное решение о выдаче патента от 06.08.2015г.

References

1. Bekhterev V.N. Patent RF, no. 2303476, 2007.
2. Bekhterev V.N., *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*, 2010, No 3, pp. 17-23.
3. Bekhterev V.N., *J. of Analytical Chemistry*, 2008, Vol. 63, No 10, pp. 950-953.
4. Bekhterev V.N., Gavrilova S.N., Maslakov I.V., *Sudebno-meditsinskaya ekspertiza*, 2007, No 2, pp. 32-35
5. Bekhterev V.N., Gavrilova S.N., Kozina E.P., Maslakov I.V., *Sudebno-meditsinskaya ekspertiza*, 2010, No 5, pp. 22-24.
6. Bekhterev V.N., Gavrilova S.N., Koshkareva E.V., *Khimiko-farmatsevticheskii journal*, 2008, Vol. 42, No 2, pp. 44-46.
7. Vieira H.P., Neves A.A., Queiroz M.E.L.R., *Quimica Nova*, 2007, Vol. 30, No 3, pp. 535-540.
8. Goulart S.M., De Queiroz M.E.L.R., Neves A.A., De Queiroz J.H., *Talanta*, 2008, No 75, pp. 1320-1323.
9. De Pinho G.P., Neves A.A., De Queiroz M.E.L.R., Silvério F.O., *Food Chemistry*, 2010, No 121, pp. 251-256.
10. De Pinho G.P., Neves A.A., De Queiroz M.E.L.R., Silvério F.O., *Food Control*, 2010, No 21, pp. 1307-1311.
11. Silvério F.O., Silva J.G.S., Aguiar M.C.S., de Pinho A.P.C. e G.P., *Quimica Nova*, 2012, Vol. 35, No 10, pp. 2052-2056.
12. Magalhães E. J., Nascentes C. C., Augusti R. et al., *American Journal of Analytical Chemistry*, 2012, No 3, pp. 118-124.
13. Bekhterev V.N., *Mendeleev Communications*, 2007, Vol. 17, pp. 241-243.
14. Blank A.B., Afanasiadi L.I., *J. of Analytical Chemistry*, 1970, Vol. 25, No 11, pp. 2085-2093.
15. Eksperandova L.P., *Ukrainian Chemical Journal*, 2005, Vol. 71, No 9, pp. 31-38.
16. Bekhterev V.N., *J. of Analytical Chemistry*, 2011, Vol. 66, No 6, pp. 608-613.
17. Koganovsskii A.M., Klimenko N.A., Levchenko T.M., Poda I.G. *Adsorbtsiya organicheskikh veshchestv iz vody*. L.: Khimiya, 1990. 256 p.
18. Poole S.F., Wilson I.D., *J. of Chromatography A*, 2000, No 1-2, pp. 1-465.
19. Korenman I.M. *Ekstraktsiya v analize organicheskikh veshchestv*, M., Khimiya, 1977, 200 p.
20. Podolina E.A., Rudakov O.B., Thin Fan Vin, Rudakova L.V., *J. Analyt. Chem.*, 2010, Vol. 65, No 2, pp. 121-123.
21. Yoshida M., Akane A., *Anal. Chem.*, 1999, Vol. 71, p. 1918-1921.
22. Schneider G.M., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, Vol. 4, pp. 845-852.
23. Sergeev G.B., Batiuk V.A., *Kriokhimiya*, M.: Khimiya, 1978. 296 p.
24. *Issledovaniya v oblasti organicheskoi gidrogeokhimmii neftegazonosnykh basseinov*. Pod red. Bars E.A., Shvets V.M.. Moscow: Nauka Publ.. 1982. 224 s.
25. Yakushkina N.I., Bakhtenko E.Yu. *Fiziologiya rastenii*, M., VLADOS, 2005, 403 p.
26. Sidorov R.A., Tsydendambaev V.D., *Russian Journal of Plant Physiology*, 2014, Vol. 61, No 1, pp. 1-18.
27. Kozhevnikova A.M., Bekhterev V.N., *Subtropicheskoe i dekorativnoe sadovodstvo. Nauchnye trudy VNII tsvetovodstva i subtropicheskikh kul'tur Rossel'khozakademii*. Sochi, 2012, No 47, pp. 183-193.
28. Ekkert R., Rendall D., Ogastin D., *Fiziologiya Zhivotnykh: mekhanizmy i adaptatsii*, Vol. 1, M., Mir Publ., 1991, 424 p.
29. Chuikin A.V., Grigor'ev S.V., Velikov A.A., *J. of Analytical Chemistry*, 2008, Vol. 63, No 7, pp. 674-679.
30. *Khimicheskaya entsiklopediya*. M., «Sovetskaya entsiklopediya» Publ., 1998, Vol. 5, 783 p.
31. Zinchenko A.A., Shatalov V.M., *Fizika zhivogo*, 2010, Vol. 18, No 1, pp. 31-35.
32. Bekhterev V.N. *Diss. dokt. chem. nauk*. Moscow, 2011, 271 p.
33. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 5560 D. Gas Chromatographic Method / 21-ad., USA-EPA. pp. 5-61.
34. Bekhterev V.N. *Zayavka na Patent RF N 2014114740/05(023102) / Polozhitel'noe reshenie o vydache patenta ot 06.08.2015g.*

Бехтерев Виктор Николаевич – профессор
Инженерно-экологического факультета, д.х.н.,
Сочинский государственный университет, Сочи

Bekhterev Victor N. – Prof., grand Ph.D. (chemistry),
Ecology and Engineering Faculty of Sochi State University,
Sochi, e-mail: vic-bekhterev@yandex.ru