

УДК 543.05

В.М. Левчик, М.Ф. Зуй, В.Н. Зайцев

КАПИЛЛЯРНАЯ И ДИСПЕРСИОННАЯ МИКРОЭКСТРАКЦИЯ ДИФЕНИЛКЕТОНОВ

Национальный университет им. Тараса Шевченко, г. Киев, Украина
V_levchuk@univ.kiev.ua

Оптимизированы условия и проведено сравнение двух вариантов жидкостной микроэкстракции дифенилкетоннов: мембранной капиллярной и дисперсионной. Разработана методика предварительного выделения и концентрирования дифенилкетоннов дисперсионной микроэкстракцией из разных вод с их последующим газохроматографическим определением.

Ключевые слова: дисперсионная микроэкстракция, дифенилкетонны, капиллярная микроэкстракция.

Введение. Разрушение озонового слоя усиливает поток солнечной радиации на Землю и приводит к ослаблению иммунитета у людей, вызывает рост числа раковых образований кожи, фотостарение. Использование солнцезащитных косметических средств может предотвратить или минимизировать негативное действие ультрафиолетового (УФ) света. Бензофенон (БФ) и его производные широко используются как химические УФ-фильтры, которые способны защищать живые организмы, разные вещества и материалы от вредного воздействия прямых солнечных лучей [1 – 4].

Бензофеноны входят в состав многих солнцезащитных и повседневных косметических средств: кремов, губных помад, шампуней, гелей для душа. Дифенилкетонны также содержатся как добавки в некоторых красителях, эмалях, пигментах, полимерах [5, 6]. Некоторые производные БФ, например 2-гидрокси-4-метоксибензофенон, используют в качестве УФ-стабилизатора в пищевой промышленности [7]. Незамещенный БФ применяют в парфюмерной промышленности как фиксатор запахов.

© В.М. Левчик, М.Ф. Зуй, В.Н. Зайцев, 2014

Токсикологические характеристики дифенилкетонов изучены мало, но последние исследования свидетельствуют, что данные соединения оказывают отрицательное влияние на здоровье человека [4]. Известно, что они способны накапливаться в организме человека, вызывая разрушение эндокринной системы, приводят к аллергическим последствиям: отеку слизистых оболочек, боли в горле, раздражению кожи и др. [8 – 10].

В результате активного использования разнообразной продукции данные вещества могут попадать в окружающую среду, особенно в природную воду и организм человека [11 – 15].

Учитывая отрицательное воздействие на природные системы, органические УФ-фильтры относят к возникающим загрязнителям окружающей среды [16 – 18]. Содержание БФ в косметических, лекарственных средствах, упаковочных материалах для пищевых продуктов и в объектах окружающей среды регламентируется Агентством по охране окружающей среды США (Environmental Protection Agency, EPA), Управлением по контролю качества пищевых продуктов и лекарств США (Food and Drug Administration, FDA), Европейским агентством по безопасности продуктов питания (European Food Safety Authority, EFSA), Научным комитетом по потребительским продуктам (Scientific Committee on Consumer Product, SCCP) и может колебаться в интервале 0,05 – 10 % [14, 19, 20]. Так, например, концентрация бензофенона-3 в кремах для загара допускается до 10 % в Европе и до 6 % в США. В косметических средствах для повседневного использования (дневные кремы, губные помады) его концентрация может варьировать в интервале 0,05 – 0,5 % [21 – 28]. К сожалению, в Украине не контролируется содержание БФ, хотя продукция, в которой находятся данные вещества, активно используется.

При определении БФ используют газовую хроматографию (ГХ) [29], газовую хроматографию в сочетании с масс-спектрометрией [2 – 7, 11, 12, 16, 19], высокоэффективную жидкостную хроматографию (ВЭЖХ) с флуоресцентным и масс-спектрометрическим детектированием [1, 8, 9, 14, 17, 21 – 25, 28]. Поскольку в природные объекты БФ попадают в микро- и нанокolicествах, необходимо их предварительное выделение и концентрирование. Для этих целей используют жидкостную [2 – 5, 30] и твердофазную экстракцию [7, 15, 17, 18, 23 – 27].

В последнее время во всем мире интенсивно развивается новый метод пробоподготовки – микроэкстракция (МЭ), которая имеет целый ряд преимуществ перед классической экстракцией, а именно:

- малый расход токсических органических растворителей или их полное отсутствие;
- высокие коэффициенты концентрирования;
- одновременная с выделением эффективная очистка экстракта от матричных соединений;
- малые объемы образца для анализа;
- возможность автоматизации и сочетания с инструментальными методами (ГХ, ВЭЖХ, капиллярным электрофорезом).

Цель данной работы – сравнение двух вариантов жидкостной микроэкстракции (ЖМЭ): капиллярной мембранной и дисперсионной для выделения и концентрирования дифенилкетонов из водных матриц с их последующим определением методом ГХ.

Методика эксперимента. В работе использовали БФ, 2-гидроксибензофенон (БФ-2ОН), 2-гидрокси-4-метоксибензофенон (БФ-3), дифенилметанол (бензгидрол, БФ-ОН) производства "Sigma-Aldrich", чистоты 99 %.

Органические растворители (ацетон, метанол, хлороформ, дихлорметан, ацетонитрил, гексан, толуол, бензол) имели квалификацию "х.ч.". Все другие реактивы, которые использовали при экспериментах, – "х.ч." и "ч.д.а.". Растворы с необходимым значением рН создавали с помощью 0,1М НСl и 0,001М КОН. Кислотность контролировали рН-метром рН-150 МИ со стеклянным электродом.

Анализ исследуемых проб проводили на газовом хроматографе Agilent Technologies 6890 N с пламенно-ионизационным детектором (ПИД), температура которого составляет 300 °С. Параметры газохроматографического анализа были следующими: капиллярная колонка HP-5 длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм и толщиной неподвижной фазы 0,25 мкм; скорость потока газа-носителя – гелия – 2 см³/мин; температура печи – 100 – 180 °С (5 °С/мин), 180 – 270 °С (25 °С/мин); температура испарителя – 270 °С; режим без деления потока.

В опытах использовали гелий газообразный (сжатый), чистоты 99,9995 %; водород газообразный технический (марка А), чистоты 99,99 %; компрессор воздуха ОМА OL 2/25 (Италия).

Кроме того, использовали свежееотобранную водопроводную воду г. Киева и минеральную воду "BONAQUA". Пробы природной воды отбирали в р. Днепр в районе г. Киева и в озере в районе г. Козятина. Пробу озерной воды отбирали в месте купания добровольцев, которые применили солнцезащитный крем фирмы "Avon". Пробы природной

воды предварительно отфильтровали через мембранный фильтр с размером пор 0,45 мкм и хранили при 4 °С.

Мембранные полипропиленовые капилляры (внутренний диаметр – 1,175, толщина стенок – 0,3 мм; средний размер пор – 0,2 мкм) были предоставлены фирмой "Membrana GmbH" (Вупперталь, Германия).

Приготовление растворов. Стандартный раствор смеси БФ (с концентрацией по 1 мг/см³) готовили растворением навесок бензофенонов массой 0,01 г в 10 см³ метанола. Раствор БФ с концентрацией 100 мг/дм³ готовили разведением исходного раствора метанолом, растворы с более низкой концентрацией – разведением исходного раствора дистиллированной водой, раствор NaCl (25 %-ный) – растворением навески вещества в дистиллированной воде.

Подготовка капилляров для микроэкстракции. Мембранный капилляр разрезали на части по 32 мм, очищали с помощью ультразвука в ацетонном растворе в течение 20 мин. Затем капилляры сушили на воздухе и хранили в сухой закрытой емкости в темном месте.

Капиллярная микроэкстракция (КМЭ) бензофенонов. В вials на 10 см³ наливали по 10 см³ водного раствора смеси БФ определенной концентрации (0,2 – 2,0 мг/дм³). Непосредственно перед микроэкстракцией капилляр опускали в органический растворитель для его импрегнации в порах мембраны, после чего мембранный капилляр запаивали с одной стороны, заполняли органическим растворителем (0,040 см³), опускали в водный раствор и проводили микроэкстракцию. Затем пробу объемом 0,001 см³ отбирали микрошприцем и инжестировали в газовый хроматограф.

Дисперсионная микроэкстракция (ДМЭ) бензофенонов. В вials на 10 см³ добавляли по 5 см³ водного раствора дифенилкетонов разной концентрации (0,05 – 2,00 мг/дм³). К раствору БФ добавляли дисперсионную смесь метанол : хлороформ в соотношении 1000 : 80 (по объему). Раствор оставляли до завершения микроэкстракции на 15 – 20 мин, после чего центрифугировали две минуты. Из полученной капли экстракта, насыщенного бензофенонами, с помощью микрошприца отбирали 0,001 см³ пробы для инжестирования в газовый хроматограф.

Калибровочные графики для определения бензофенонов. Для построения калибровочных графиков готовили серию водных растворов смеси БФ с концентрациями в интервале 0,05 – 2,00 мг/дм³ и проводили микроэкстракцию, как описано выше. Полученные экстракты анализировали методом ГХ.

Результаты и их обсуждение. Сравнение эффективности применения микроэкстракции (капиллярной мембранной и дисперсионной) проводили на модельных растворах, содержащих четыре различных дифенилкетона: бензофенон, 2-гидроксibenзофенон, 2-гидрокси-4-метоксибензофенон и бензгидрол. Метод КМЭ основан на выделении анализируемого вещества из водной фазы (донора) в органическую (акцептор), находящуюся внутри полимерного мембранного капилляра. Капилляр имеет пористую гидрофобную структуру. Донор и акцептор контактируют друг с другом через поры капилляра, импрегнированные органическим растворителем. Экстракция БФ из водной фазы в органическую происходит в результате диффузии молекул анализируемого вещества из раствора с более высокой концентрацией в раствор с меньшей концентрацией.

При проведении КМЭ были оптимизированы следующие показатели: природа органического растворителя; продолжительность экстракции; рН водного раствора; концентрация высаливателя. Одним из основных показателей микроэкстракции является природа органического растворителя. Были изучены следующие органические растворители: толуол, гексан и хлороформ. Наибольший аналитический сигнал детектора для всех исследованных веществ получен при применении толуола (рис. 1).

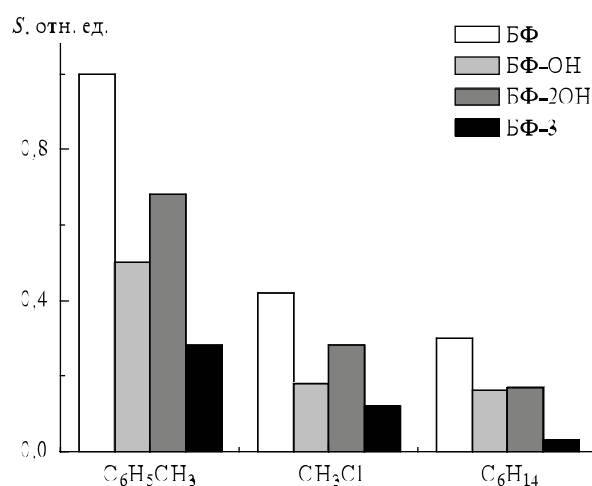


Рис. 1. Зависимость аналитического сигнала дифенилкетонов (0,2 мг/дм³) от природы органического растворителя (капиллярная микроэкстракция).

Возможной причиной этого является высокая степень импрегнации ("насыщаемости") капилляра толуолом по сравнению с другими раство-

рителями. Кроме того, заполняемость капилляра толуолом легко контролировать визуально вследствие полупрозрачности стенок капилляра.

Важным параметром КМЭ является продолжительность проведения экстракции. По теории жидкостной экстракции известно, что необходимое условие ее проведения — это достижение экстракционного равновесия [31]. Однако в случае применения микроэкстракции данное условие часто не выполняется [32]. Из-за большой разности в объемах донорной и акцепторной фаз (в 100 – 1000 раз) экстракционное равновесие часто устанавливается достаточно долго (до 60 – 90 мин). Поскольку длительная экстракция нежелательна из-за высокой трудоемкости процесса, микроэкстракцию можно проводить и в неравновесных условиях, максимально стандартизируя их. При этом необходимо строго контролировать ее продолжительность, рН и др.

Установлено, что при капиллярной МЭ бензофенонов экстракционное равновесие достигается через 45 – 50 мин (рис. 2, а).

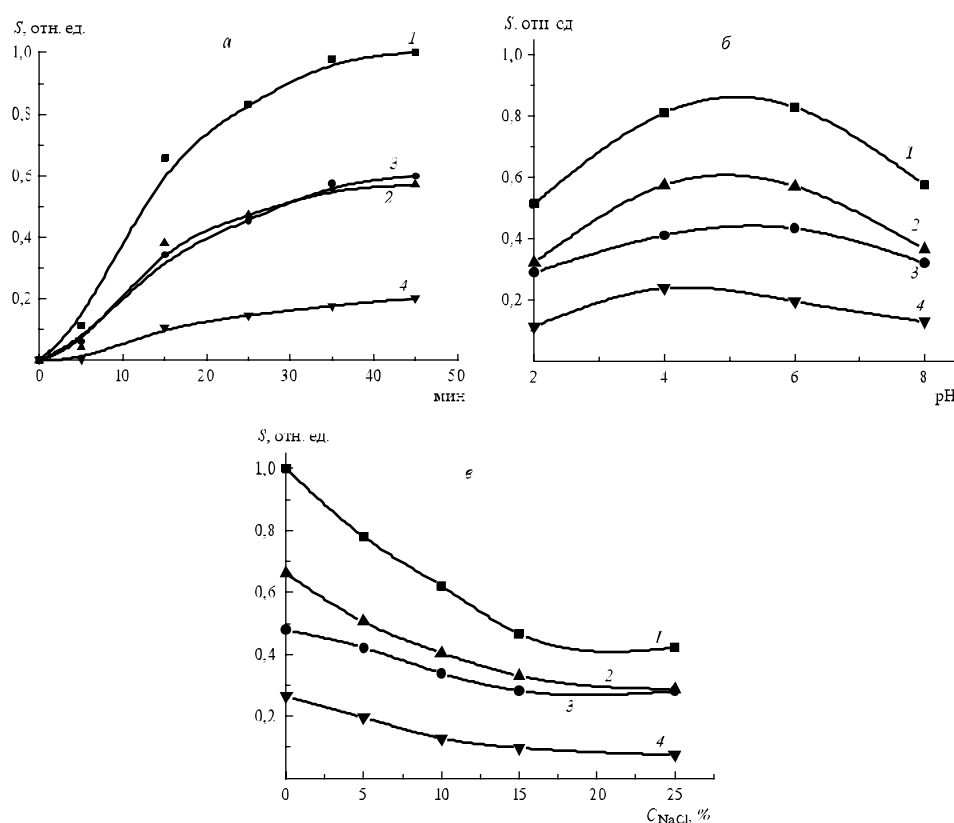


Рис. 2. Зависимость аналитического сигнала дифенилкетонов ($0,2 \text{ мг/дм}^3$) от продолжительности экстракции (капиллярная микроэкстракция) (а), рН (б), концентрации NaCl (в): 1 – БФ, 2 – БФ-2ОН, 3 – БФ-ОН, 4 – БФ-3.

Оптимальная продолжительность МЭ – 20 мин, при этом степень извлечения дифенилкетонов была не менее 60 % от максимальной.

Следует отметить, что полнота извлечения БФ в органическую фазу зависит от кислотности водного раствора. Так, максимальное извлечение достигается при рН 4 – 6 (см. рис. 2, б), что можно объяснить кислотно-основными свойствами дифенилкетонов. Замещенные БФ являются слабыми кислотами и диссоциируют в щелочной среде (константы диссоциации БФ следующие: рКа (БФ-ОН) – 13,54; рКа (БФ-2ОН) – 8,07; рКа (БФ-3) – 7,56) ([11, 30]. Снижение степени извлечения бензофенонов в кислой среде можно объяснить их протонированием по карбонильной группе.

Известно, что солевые добавки очень сложно и неоднозначно влияют на микроэкстракционное концентрирование органических соединений [12, 31 – 33]. Нами было показано, что добавление хлорида натрия снижает степень извлечения БФ (см. рис. 2, в). Такой эффект обычно связывают с изменением скорости диффузии молекул анализируемого вещества сквозь мембрану капилляра [32]. Поэтому в дальнейших исследованиях хлорид натрия не использовали.

Таким образом, оптимальными условиями для проведения капиллярной МЭ бензофенонов являются значение рН 4 – 6, применение толуола как экстракционного растворителя, продолжительность экстракции – 20 мин. При данных условиях степень извлечения дифенилкетонов составляет 68 – 69 %, коэффициенты концентрирования – 60 – 70.

В отличие от КМЭ, ДМЭ основана на введении в водный раствор анализируемого вещества смеси дисперсионного (смешивающегося с водой) и экстракционного (несмешивающегося с водой) растворителей. При добавлении смеси растворителей к водному раствору образуется устойчивая эмульсия. За счет большой поверхности контакта между каплями органического растворителя и водным раствором экстракция анализируемого вещества проходит практически мгновенно [31]. Для ускорения разделения фаз используют центрифугирование. В качестве дисперсионных растворителей применяют ацетон, ацетонитрил, метанол, этанол, экстракционных – четыреххлористый углерод, дихлорэтилен, трихлорэтан, хлороформ или метиленхлорид [32].

В настоящей работе в качестве экстракционных растворителей были исследованы хлороформ и дихлорметан, а в качестве дисперсионных – ацетон, метанол и ацетонитрил. Высокие аналитические сигналы дифенилкетонов были получены для систем ацетон – метиленхлорид, ацетон – хлороформ, метанол – хлороформ (рис. 3).

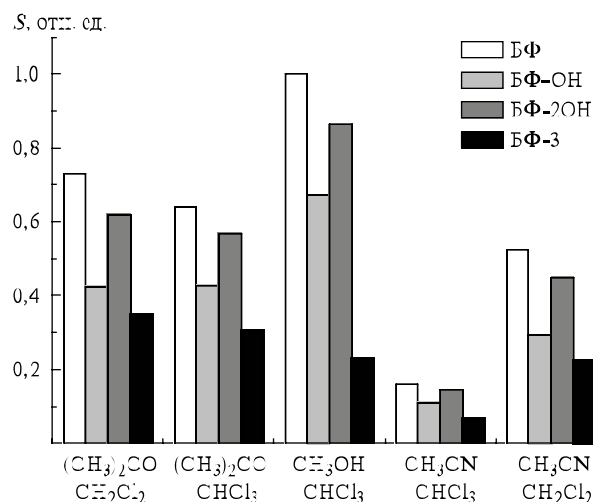


Рис. 3. Зависимость аналитического сигнала дифенилкетонов (0,2 мг/дм³) от природы экстракционного и дисперсионного растворителей (дисперсионная микроэкстракция).

Оптимальной экстракционной системой была выбрана смесь метанол – хлороформ. Выбор данных растворителей можно объяснить более низкой полярностью метанола по сравнению с ацетонитрилом и меньшей растворимостью хлороформа в воде по сравнению с метилхлоридом.

При ДМЭ важное значение имеет и соотношение объемов фаз. Логично предположить, что с уменьшением объема экстракционного растворителя (несмешивающегося с водой) коэффициент концентрирования дифенилкетонов будет выше. При проведении эксперимента данный объем не может быть меньше 0,020 – 0,025 см³, что обусловлено удобством отбора пробы. Объем дисперсионного растворителя может варьировать в интервале 0,250 – 1,500 см³. Однако с увеличением объема дисперсионного (смешивающегося с водой) растворителя наблюдается частичное растворение неполярного растворителя в смеси вода – полярный растворитель. Этот факт может привести к уменьшению объема капли экстракта и ухудшению воспроизводимости результатов анализа. С целью оптимизации ДМЭ были исследованы объемы в интервале 0,050 – 0,150 см³ для экстракционного и 0,500 – 1,500 см³ для дисперсионного растворителей. Хорошая воспроизводимость была получена при добавлении смеси 0,070 см³ экстракционного и 1,000 см³ дисперсионного растворителей к водному раствору анализируемого вещества (рис. 4, 5, а).

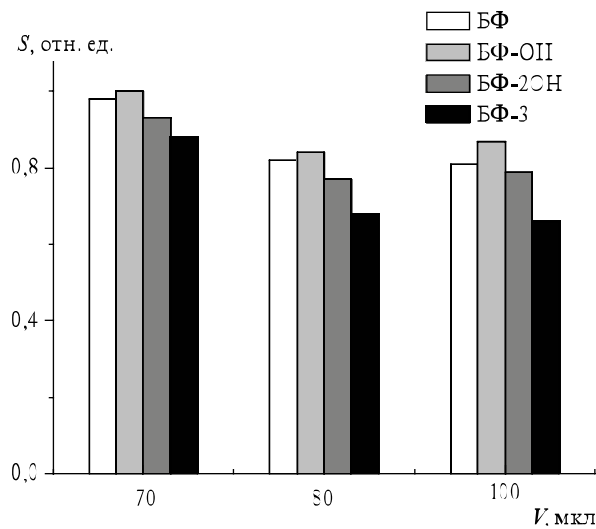


Рис. 4. Зависимость аналитического сигнала дифенилкетонов (0,2 мг/дм³) от объема хлороформа (дисперсионная микроэкстракция).

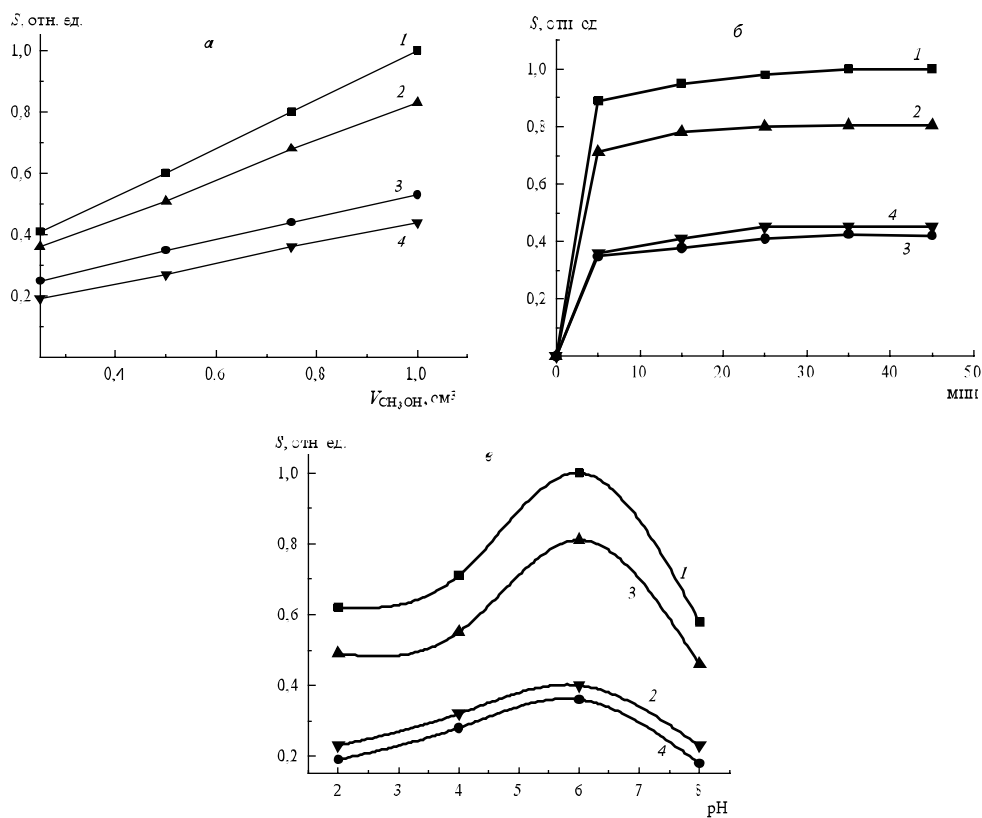


Рис. 5. Зависимость аналитического сигнала дифенилкетонов (0,2 мг/дм³) от объема метанола (а), продолжительности экстракции (б), pH (в) (дисперсионная микроэкстракция): 1 – БФ, 2 – БФ-ОН, 3 – БФ-2ОН, 4 – БФ-3.

На рис. 5, б видно, что экстракционное равновесие в системе устанавливается быстро – в течение пяти минут, поэтому для дальнейших исследований выбрали именно это время.

Как указано выше, рН водного раствора анализируемых веществ существенно влияет на полноту извлечения БФ. Для оптимизации ДМЭ изучали влияние рН водной среды в интервале 2 – 8. Показано, что извлечение этих веществ проходит наиболее полно при рН 5 – 7 (см. рис. 5, в), что хорошо коррелирует с результатами для КМЭ бензофенонов.

Изучено влияние хлорида натрия на ДМЭ бензофенонов. Как и в случае КМЭ, при ДМЭ наблюдается негативное влияние добавок сильного электролита – снижается концентрация анализируемого вещества в экстракционной фазе. Этот эффект мы связываем со снижением растворимости хлороформа в воде при повышении концентрации хлорида натрия [33]. Установлено, что в условиях эксперимента, при повышении концентрации NaCl от 0 до 20 %, объем капли хлороформа увеличивается от 0,020 до 0,030 см³, что приводит к уменьшению коэффициента концентрирования анализируемого вещества. Поэтому в дальнейшем NaCl не вводили в водный раствор БФ.

Рассчитаны коэффициенты концентрирования $K_{\text{конц}}$ и степени извлечения R , пределы обнаружения по 3 σ -критерию в диапазоне концентраций 0,05 – 2,00 мг/дм³. Как видно из табл. 1, 2, при применении ДМЭ $K_{\text{конц}}$ бензофенонов равны 90 – 200, что в два – три раза выше, чем для КМЭ, а предел их обнаружения ниже, чем для КМЭ.

Таблица 1. Капиллярная микроэкстракция бензофенонов

Соединения	$K_{\text{конц}}$	Линейный диапазон, мг/дм ³	R , %	Предел обнаружения, мг/дм ³
Бензофенон	70	0,1 – 1,0	69	0,09
Бензгидроль	60	0,2 – 1,0	68	0,06
2-Гидрокси-бензофенон	64	0,2 – 1,0	68	0,09
Бензофенон -3	65	0,3 – 1,0	68	0,09

Таблица 2. Дисперсионная микроэкстракция бензофенонов

Соединения	$K_{\text{конц}}$	Линейный диапазон, мг/дм ³	R, %	Предел обнаружения, мг/дм ³
Бензофенон	200	0,05 – 2,00	99	0,06
Бензгидроль	93	0,05 – 2,00	99	0,04
2-Гидрокси-бензофенон	150	0,05 – 2,00	99	0,06
Бензофенон -3	90	0,05 – 2,00	99	0,07

Выводы. Таким образом, при ГХ/ПИД-анализе водных образцов дифенилкетонів более эффективной является дисперсионная микроэкстракция. Для концентрирования проб была проведена дисперсионная микроэкстракция и проанализированы пробы речной, озерной, минеральной и водопроводной вод методом "введено – найдено". Полученные результаты представлены в табл. 3.

Разработанная методика пробоподготовки дифенилкетонів в сочетании с их определением методом ГХ/ПИД характеризуется хорошей точностью и воспроизводимостью; относительное стандартное отклонение составляет 1,3 – 5,2 %. Показано, что коэффициенты концентрирования БФ при ДМЭ находятся в диапазоне 90 – 200, что в два – три раза выше, чем для КМЭ, а предел их обнаружения ниже (0,05 мг/дм³). Метод ДМЭ может быть использован для концентрирования и выделения БФ при ГХ-анализе разных типов вод.

Резюме. Оптимізовано умови та проведено порівняння двох типів рідинної мікроекстракції дифенілкетонів: мембранної капілярної і дисперсійної. Розроблено методику попереднього виділення та концентрування дифенілкетонів за допомогою дисперсійної мікроекстракції з різних типів вод з наступним газохроматографічним визначенням.

Таблица 3. Результаты анализа вод на содержание бензофенонов (введено 0,2 мг/дм³ каждого компонента (n=3; P=0,95))

Вода	БФ		БФ-ОН		БФ-2ОН		БФ-3	
	мг/дм ³							
	Найдено	S _p , %	Найдено	ОСО*, %	Найдено	ОСО*, %	Найдено	ОСО **%
Водопроводная, г. Киев	0,22 ± 0,01	4,4	0,21 ± 0,01	3,3	0,21 ± 0,01	3,4	0,26 ± 0,02	3,2
Днепровская	0,21 ± 0,01	3,3	0,23 ± 0,01	3,2	0,16 ± 0,02	5,1	0,17 ± 0,01	4,3
BONAQUA	0,22 ± 0,01	3,2	0,22 ± 0,01	4,3	0,15 ± 0,02	4,6	0,17 ± 0,01	5,2
Озерная, г. Козятин**	1,14 ± 0,01	3,0	–	–	–	–	0,13 ± 0,01	1,3
	1,36 ± 0,01	2,0	0,22 ± 0,01	1,4	0,21 ± 0,01	1,4	0,30 ± 0,01	0,3

*ОСО – относительное отклонение, ** озерная вода была отобрана после купания отдыхающих.

HOLLOW FIBER AND DISPERSIVE MICROEXTRACTION OF DIPHENYLKETONES

Summary

The conditions of liquid phase microextraction of diphenylketones were optimized and the comparison of two types of microextraction: hollow fiber and dispersive was done. The method of isolation and preconcentration of diphenylketones has been developed using dispersive microextraction and it has been applied for gas chromatographic analysis of different types of natural and drinking waters.

Список использованной литературы

- [1] Vidal L., Chisvert A., Canals A., Salvador A. // *J. Chromatogr., A.* – 2007. – **1174**. – P. 95 – 103.
- [2] Kuwaguchi M., Ito R., Honda H., Koganei Y., Okanouchi N., Saito K., Seto Y., Nakazawa H. // *J. Chromatogr., B.* – 2009. – **77**. – P. 298 – 302.
- [3] Ito R., Kuwaguchi M., Koganei Y., Honda H., Okanouchi N., Sakui N., Saito K., Nakazawa H. // *Anal. Sci.* – 2009. – **25**. – P. 1033 – 1037.
- [4] Okanouchi N., Honda H., Ito R., Kuwaguchi M., Saito K., Nakazawa H. // *Ibid.* – 2008. – **24**. – P. 627 – 630.
- [5] Negreira N., Rodriguez I., Rubi E., Cela R. // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2010. – **398**. – P. 995 – 1004.
- [6] Ye L., Lui J., Yang X., Peng Y., Xu L. // *J. Sep. Sci.* – 2010. – **34**. – P. 700 – 706.
- [7] Felix T., Hall Br. J., Brodbelt J. S. // *Anal. Chim. Acta.* – 1998. – **371**, N 2/3. – P. 195 – 203.
- [8] Wang L.-H. // *Chromatogr.* – 1999. – **50**, N 9/10. – P. 565 – 570.
- [9] Yang H. Y., Li H. F., Masahito I., Lin J.-M., Guo S.G., Ding M. Y. // *Sci. China Chem.* – 2011. – **54**, N 10. – P. 1627 – 1634.
- [10] Suzuki T., Kitamura S., Khota R., Suhihara K., Fujimoto N., Ohta S. // *Toxicol. and Appl. Pharmacol.* – 2005. – **203**. – P. 9 – 17.
- [11] Tarazona I., Chisvert A., Leon Z., Salvador A. // *J. Chromatogr., A.* – 2010. – **1217**. – P. 4771 – 4778.
- [12] Rodil R., Schrader S., Moeder M. // *Ibid.* – 2009. – **1216**. – P. 4887 – 4894.

- [13] *Negreira N., Rodriguez I., Ramil M., Rubi E., Cela R.* // *Anal. Chim. Acta.* – 2009. – **638**. – P. 36 – 44.
- [14] *Zenker A., Schmutz H., Fent K.* // *J. Chromatogr., A.* – 2008. – **1202**. – P. 64 – 74.
- [15] *Haunschmidt M., Klampfl C. W., Buchberger W., Hertsens R.* // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2010. – **397**. – P. 269 – 275.
- [16] *Negreira N., Rodriguez I., Rubi E., Cela R.* // *Ibid.* – 2011. – **400**. – P. 603 – 611.
- [17] *Pedrouzo M., Borrull F., Marce R. M., Pocurull E.* // *Ibid.* – 2010. – **397**. – P. 2833 – 2839.
- [18] *Cuderman P., Heath E.* // *Ibid.* – 2007. – **387**. – P. 1343– 1350.
- [19] *Rodil R., Schrader S., Moeder M.* // *J. Chromatogr., A.* – 2009. – **1179**. – P. 81 – 88.
- [20] *Chisvert R., Pascual-Marti M.C., Salvador A.* // *Ibid.* – 2001. – **921**. – P. 207 – 215.
- [21] *Padula C., Campana N., Santi P.* // *Biomed. Chromatogr.* – 2008. – **22**. – P. 1060 – 1065.
- [22] *Song Y.S., Park H.J., Komolprasert V.* // *J. Agric. Food Chem.* – 2000. – **48**. – P. 5856 – 5859.
- [23] *Guillot S., Kelly M. T., Fenet H., Larroque M.* // *J. Chromatogr., A.* – 2006. – **1101**. – P. 45 – 52.
- [24] *Leon Z., Chisvert A., Tarazona I., Salvador A.* // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2010. – **398**. – P. 831– 843.
- [25] *Kunisue T., Wu Q., Tanabe S., Aldous K. M., Kannan K.* // *Anal. Methods.* – 2010. – **2**. – P. 707 – 713.
- [26] *Gonzalez H., Jacobson C-E., Wennberg A-M., Larko O., Farbro A.* // *Anal. Chem. Insights.* – 2008. – **3**. – P. 1 – 7.
- [27] *Kuwaguchi M., Ito R., Honda H., Endo N., Okanouchi N., Saito K., Seto Y., Nakazawa H.* // *Anal. Sci.* – 2008. – **24**. – P. 1509 – 1511.
- [28] *Orsi D.De, Giannini G., Gogliardi L., Berri S., Bolasco A., Carpani I., Tonelli D.* // *Chromatogr.* – 2006. – **64**, N 9/10. – P. 509 – 515.
- [29] *Lambropoulou D. A., Giokas D.L., Sakkas V. A., Albanis T.A., Karayannis M.I.* // *J. Chromatogr., A.* – 2002. – **967**. – P. 243 – 253.
- [30] *Zhang P-P., Shi Z-G., Yu Q-W., Feng Y-Q.* // *Talanta.* – 2011. – **83**. – P. 1711– 1715.
- [31] *Основы аналитической химии / Под ред. Ю.А. Золотова.* – М.: Высш. шк., 2002. – 351 с.
- [32] *Крылов В.А., Крылов А.В., Мосягин П.В., Маткивская Ю.О.* // *Журн. аналит. химии.* – 2011. – **66**, № 4. – С. 341 – 360.
- [33] *Liang P., Xu J., Li Q.* // *Anal. Chim. Acta.* – 2008. – **609**. – P. 53 – 58.

Поступила в редакцию 26.08.2013 г.