

УДК 543.054:543.381

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ АЛИФАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЖИДКОСТНО– ЖИДКОСТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ

© 2020 г. В. В. Хасанов<sup>а, \*</sup>, А. И. Макарычева<sup>а</sup>, Ю. Г. Слизов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Томский государственный университет, химический факультет  
просп. Ленина, 36, Томск, 634050 Россия

\*e-mail: xasanov@chem.tsu.ru

Поступила в редакцию 10.10.2018 г.

После доработки 22.11.2018 г.

Принята к публикации 07.08.2019 г.

Разработана методика и оптимизированы условия подготовки образцов природной воды с применением жидкостно–жидкостной экстракции без предварительной фильтрации подкисленной воды и последующей дериватизации для определения микроконцентраций алифатических карбоновых кислот С<sub>6</sub>–С<sub>21</sub> методом газовой хроматографии–масс-спектрометрии. Показано, что на стадии экстракции гексаном менее половины свободных карбоновых кислот этого гомологического ряда переходит в экстракт, при этом значительное количество сорбируется на стенках емкости для экстракции, и их необходимо смывать раствором карбоната натрия в смеси этанол–вода (4 : 1). Жидкостно–жидкостная экстракция гексаном в сочетании с превращением кислот в пентафторбензильные эфиры существенно упрощает методику анализа природной воды, содержащей взвешенные частицы, гуминовые вещества и позволяет достичь предела обнаружения определяемых компонентов 0.05 мкг/л.

**Ключевые слова:** природная вода, органические кислоты, дериватизация, пентафторбензил бромид, жидкостно–жидкостная экстракция, газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектированием.

**DOI:** 10.31857/S0044450220020085

Мониторинг содержания растворенного органического вещества (**РОВ**) в природной воде позволяет судить о возможном влиянии процессов глобального потепления и связанного с этим таяния вечной мерзлоты на количество выносимого сибирскими реками в Ледовитый океан органического вещества [1–3].

Органические вещества в природной воде разнообразны, присутствуют в различной форме, их классификация описана в сборнике [4]. Методы их исследования также многочисленны. Среди РОВ доминируют гуминовые вещества, но вследствие сложности и разнообразия их состава сравнение образцов воды по ним затруднительно. Карбоновые кислоты присутствуют в воде повсеместно и это связано с протекающими биологическими процессами. Нам представляется, что карбоновые кислоты могут служить удобными индикаторами при сравнении образцов воды по сезонам и источникам происхождения. Возможности наиболее доступных на настоящий момент инструментальных методов не позволяют пока проводить прямое определение карбоновых кис-

лот в природной в воде без предварительного концентрирования.

Наиболее популярную твердофазную экстракцию (**ТФЭ**) невозможно применять без предварительной фильтрации образцов. Трудоемкая и длительная процедура фильтрации с использованием нескольких фильтров под давлением не позволяет, тем не менее, избавиться от растворенных в воде гуминовых веществ, которые необратимо сорбируются на наполнителях картриджей, что приводит к искажению результатов анализа.

Одним из вариантов решения этой проблемы является перегонка водных образцов, в результате которой в дистиллят переходит около 90% карбоновых кислот, в то время как гуминовые и другие мешающие вещества остаются в кубовом остатке, а ТФЭ проводят из дистиллята [5]. Данный способ анализа также является достаточно трудоемким и длительным и непригоден для серийного анализа образцов. Для хроматографического определения карбоновые и фенолкарбоновые кислоты, как правило, модифицируют [6],

при этом выбор способа дериватизации во многом зависит от образца, методики концентрирования и метода анализа. Чаще всего используют вариант силилирования как наиболее изученный и универсальный, дающий производные с соединениями различных классов, включенными в масс-спектральные библиотеки Wiley и NIST.

В настоящей работе в качестве этапа пробоподготовки применена жидкостно-жидкостная экстракция гексаном для извлечения следовых количеств карбоновых кислот алифатического ряда из водных объектов. Сорбированные на стенках емкости для экстракции кислоты дополнительно извлекали раствором карбоната натрия в смеси этанол-вода (4 : 1). Извлеченные кислоты превращали в пентафторбензиловые эфиры (ПФБ) и определяют методом газовой хроматографии-масс-спектрометрии (ГХ-МС).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Реактивы и материалы.** Использовали стандарты алифатических кислот C12–C21 (97.6–99.7%, Sigma, США), стандартный раствор *n*-алканов C7–C30 в гексане (98.0–99.8%, Sigma, США), пентафторбензилбромид (ПФББ) (99%, Sigma, США), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и HCl конц. х. ч. (Химмед, Россия), этанол ректификат Люкс 96%-ный и *n*-гексан сорт 1, ос. ч. (Криохром, Россия). Рабочий раствор кислот готовили на 80%-ном этаноле разбавлением (до 50–60 мкг/мл). Для приготовления стандартных растворов кислот (от 1.0 до 10 и более мкг/л) применяли очищенную на установке Arium Pro UV (Sartorius AG, ФРГ) дистиллированную воду с содержанием общего углерода менее 2 мкг/л. При проведении контрольных опытов в гексане и этаноле карбоновых кислот C6–C21 обнаружено не было.

**Аппаратура и условия определения производных карбоновых кислот.** Использовали хромато-масс-спектрометр, состоящий из газового хроматографа Agilent 7890 и масс-спектрального детектора MSD 5975C (Agilent Technologies, США). Органические кислоты определяли в виде их пентафторбензиловых эфиров. Для разделений использовали капиллярную кварцевую колонку с полиамидным покрытием DB-5ms (Agilent Technologies, США) с привитой метил-фенил (5%) силиконовой фазой (30 м × 0.25 мм, толщина пленки привитой фазы 0.25 мкм). Режим программирования температуры: 50°C в течение 2 мин, нагревание до 280°C со скоростью 10 град/мин, выдержка 10 мин. Режим ввода пробы – без деления потока, импульсный, с давлением (pulsed splitless) 96.5 кПа (время переноса испаренного образца в колонку – 0.7 мин), объем пробы – 1.0 мкл. Температура испарителя и переходной линии составляла 280°C. Использовали детектор с ионизацией электронным ударом (70 эВ); температура ионно-

го источника – 230°C, квадруполь – 150°C. Режимы работы детектора – сканирование (scan) 45–500 а. е. м. или мониторинг одиночного иона (SIM) с  $m/z = 181$ . Качественную идентификацию проводили по временам удерживания и масс-спектрам, а количественное определение – по характеристическому массовому числу иона C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>CH<sub>2</sub><sup>+</sup> ( $m/z = 181$ ), градуировку – по внутреннему стандарту.

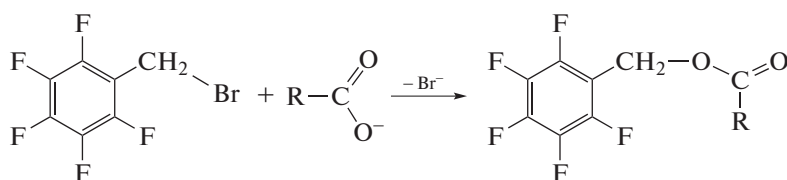
**Градуировка.** Для количественных определений в качестве внутреннего стандарта часто используют кислоты с нечетным числом атомов углерода (C13:0, C15:0 и C17:0), которые в природе относительно мало распространены. Все количественные определения в настоящей работе выполняли с применением внутреннего стандарта – пентадекановой кислоты (C15:0), которую добавляли в анализируемые образцы в количестве 4–6 мкг/л перед проведением экстракции. При работе детектора в режиме сканирования 45–500 а. е. м. с последующей реконструкцией хроматограммы по сигналу  $m/z = 181$  измеряемые площади пиков составляют в среднем 70% от площадей пиков на хроматограмме, записанной в режиме мониторинга одиночного иона  $m/z = 181$ . Юстировку детектора проводили в автоматическом режиме (autotune).

**Подготовка образцов.** Для жидкостно-жидкостной экстракции использовали стеклянную посуду с узким горлом, герметично закрываемую винтовой пробкой, с защитой от уплотнителя из алюминиевой фольги, или узкогорлые мерные колбы со шлифом и стеклянной притертой пробкой.

Образец воды (1000 мл) помещали в емкость для экстракции, добавляли 50 мкл внутреннего стандарта кислот C13, C15 и C17 (с содержанием компонентов 49.3, 60.0 и 62.0 мкг/мл соответственно), 1 мл конц. HCl и 10–12 мл гексана, плотно закрывали и интенсивно встряхивали в течение 5 мин, после чего оставляли для отстаивания. В случае образования эмульсии на границе раздела фаз ее разрушали добавлением 3–5 мл изобутанола. Собранный сверху слой гексана отбирали пипеткой в сухую остродонную колбу емк. 20–30 мл, вносили несколько кристалликов карбоната натрия и высушивали досуха на ротационном испарителе при пониженном давлении (70 кПа) и температуре водяной бани 60°C. Анализируемую воду из сосуда для экстракции выливали, емкость вначале ополаскивали 10–20 мл очищенной воды (для удаления остатков HCl), которую отбрасывали, а затем промывали 8–10 мл раствора Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в 80%-ном этаноле (0.12–0.16 мг/мл), переносили в колбу с сухим остатком гексанового экстракта и вновь высушивали на ротационном испарителе досуха при пониженном давлении (25 кПа).

В колбу с сухим остатком прибавляли 100 мкл 2%-ного раствора ПФББ в ацетоне и 500 мкл чистого ацетона, затем смесь кипятили в течение 70 мин на водяной бане с обратным холодильником для проведения реакции дериватизации. По окончании кипячения содержимое колбы испаряли досуха на ротационном испарителе (70 кПА), охлаждали до комнатной температуры и сухой остаток растворяли в 250 мкл гексана для последующего анализа методом ГХ–МС. Выполняли по три параллельных измерения для каждого образца воды и стандартного раствора.

**Подбор условий дериватизации образцов.** Полноту протекания реакции дериватизации ПФББ оценивали по площади пиков ПФБ-производных кислот на хроматограмме в зависимости от времени кипячения в ацетоне. Для этого в пробирку с несколькими кристалликами карбоната натрия прибавляли 200 мкл стандартного раствора насыщенных и ненасыщенных кислот С12–С21 (с содержанием компонентов от 45 до 170 мкг/мл), высушивали досуха, прибавляли 200 мкл 2%-ного раствора ПФББ в ацетоне и 1 мл ацетона и кипятили с обратным холодильником при атмосферном давлении на водяной бане, отбирая для анализа пробы по 100 мкл через 10, 20, 30, 60, 120, 180 и 240 мин. Отобранные пробы высушивали, вновь растворяли в 250 мкл гексана и анализировали методом ГХ–МС в описанных ниже условиях.



Поскольку скорость реакции зависит от концентрации реагентов, поддержание постоянных условий дериватизации (время реакции, количество растворителя и ПФББ) снижает погрешность определений.

После дериватизации реакцию смесь осторожно высушивают (во избежание дискриминации из-за испарения легколетучих ПФБ-производных кислот С6–С13), а сухой остаток вновь растворяют в гексана. Применение гексана вместо ацетона позволяет перенести в образец для анализа только производные кислот, избавляясь от побочных продуктов дериватизации. Кроме того, образцы в гексана более стабильны, поскольку отсутствуют условия для протекания обратной реакции.

Важной особенностью пентафторбензиловых эфиров карбоновых кислот является то, что в

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Реагент ПФББ ранее применяли в сочетании с детектором электронного захвата [6, 7], Полнее реализовать его преимущества при определениях карбоновых кислот стало возможным с распространением метода ГХ–МС. Пентафторбензилбромид селективно модифицирует только карбоновые кислоты при катализе слабыми основаниями (например, аминами или гидрокарбонатом натрия), а фенолы и тиоспирты – при катализе более сильными основаниями – карбонатами натрия или калия [8–10]. Реакция также успешно катализируется краун-эфирами [7], которые эффективно повышают нуклеофильность солей карбоновых кислот сольватацией катиона металла. В качестве растворителя при дериватизации ПФББ применяют ацетон. Нами установлено, что при проведении дериватизации кислот ПФББ в среде кипящего ацетона в присутствии карбоната натрия максимальный выход производных, оцениваемый по площади их пиков на хроматограммах, наблюдается при протекании реакции в течение 70–120 мин (мольное отношение ПФББ к кислотам составляет в среднем 1 : 2). Кроме длительности процедуры дериватизации, особенностью реакции является зависимость ее скорости от концентрации реагентов.

Реакция кислот с ПФББ протекает по механизму бимолекулярного нуклеофильного замещения (S<sub>N</sub>2) по схеме:

условиях масс-спектрального детектирования с ионизацией электронным ударом с энергией 70 эВ они образуют масс-спектры с доминирующим сигналом осколочного пентафторбензильного иона (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>CH<sub>2</sub><sup>+</sup>, m/z = 181) независимо от строения модифицированной карбоновой кислоты. Это дает возможность детектировать производные всех кислот одновременно в режиме мониторинга одиночного иона (SIM). Аналогия масс-спектров производных кислот и малая интенсивность пиков молекулярных ионов не позволяют различать производные сопоставлением с библиотечными масс-спектрами в автоматическом режиме. Однако в “ручном” режиме масс-спектры ПФБ-производных кислот можно идентифицировать по группе средних пиков и очень малоинтенсивному пику молекулярного иона. Масс-спектр пентафторбензильного эфира паль-

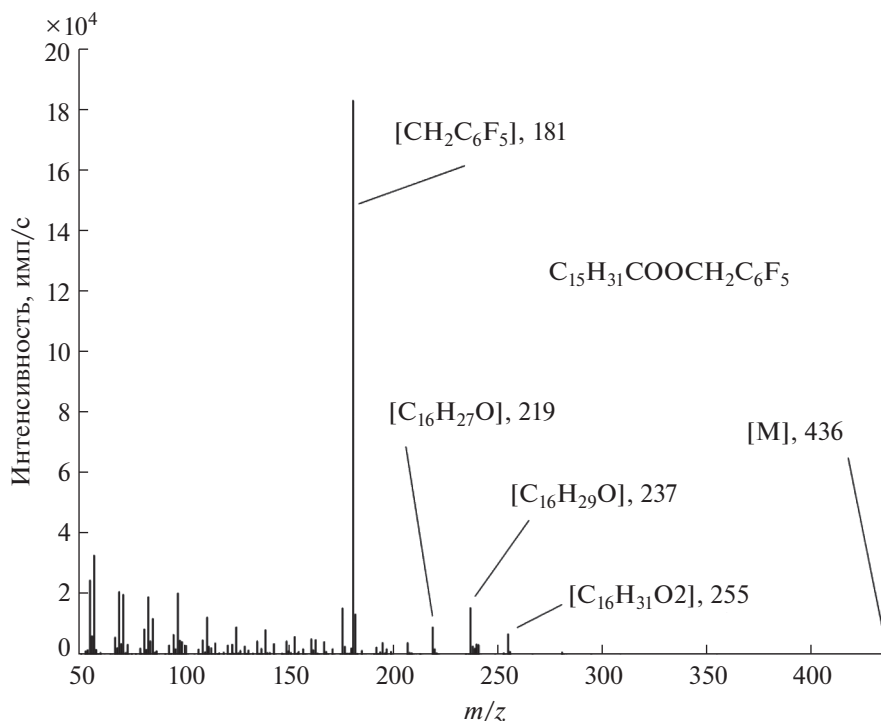


Рис. 1. Масс-спектр пентафторбензильного производного пальмитиновой кислоты C16:0. Ионизация электронным ударом, энергия 70 эВ.

митиновой кислоты C16:0 приведен на рис. 1. Идентификация этого соединения возможна по группе пиков малой интенсивности с  $m/z$  255, 237 и 219, отстоящих друг от друга на величину 18 а. е. м., которые соответствуют ацильному иону  $C_{15}H_{31}COO^+$  и продуктам последовательно отщепления от него двух молекул воды.

В табл. 1 приведены параметры хроматографического удерживания карбоновых кислот, а также значения  $m/z$  характерных осколочных ионов масс-спектров ПФБ-производных карбоновых кислот, по которым их можно идентифицировать, полученные для модельных растворов карбоновых кислот. Кроме того, приведены поправочные коэффициенты, по которым проводили количественные определения относительно внутреннего стандарта — пентадекановой кислоты C15:0. Поправочный коэффициент рассчитывали как отношение площади пика компонента к площади пика пентадекановой кислоты на хроматограмме, записанной в режиме мониторинга одиночного иона, приведенной к единице массы. Поправочные коэффициенты постоянны в достаточно узком диапазоне концентраций — от 0.1 до 20 мкг/л, причем величины поправочных коэффициентов для ПФБ-производных кислот с увеличением молекулярной массы уменьшаются в пределах гомологического ряда. Установлено, что на стенках сосуда для экстракции сильнее

сорбируются кислоты с большей молекулярной массой, а поправочные коэффициенты при дериватизации без экстракции составляют 0.80, 0.80 и 0.50 для кислот C17, C18 и C20 соответственно, что примерно вдвое больше значений, приведенных в табл. 1, полученных в экспериментах с экстракцией.

Типичная хроматограмма карбоновых кислот образцов природной воды в режиме мониторинга одиночного иона приведена на рис. 2. Обнаружен ряд насыщенных и ненасыщенных карбоновых кислот, от капроновой до арахидиновой (гондоевой, *cis*-11-C20:1), многие из которых входят в состав растительных и животных жиров.

На эффективность экстракции кислот существенно влияет величина pH образца воды, в частности, в щелочной среде ( $pH > 8.0$ ) кислоты практически не извлекаются. Оптимальным следует считать значение pH воды 2.5–3.0, которое на 2–2.5 ед. ниже  $pK_a$  алифатических карбоновых кислот. В таких условиях карбоновые кислоты протонированы почти на 100% и полнее переходят в фазу органического растворителя из воды. Исследование модельных растворов кислот с содержанием от 1.0 до 20.0 мкл/г показало, что при экстракции гексаном извлекается 30–50% карбоновых кислот, при этом значительная их часть (от 10 до 30%) сорбируется на стенках емкости. В свя-

**Таблица 1.** Хроматографические и масс-спектральные характеристики пентафторбензильных производных карбоновых кислот

Кислота	$t_R$ , мин	Индекс Ковача	$m/z$ , а. е. м.				Поправочный коэффициент
			[M]	[RCOO]	[RCOO–H <sub>2</sub> O]	[RCOO–2H <sub>2</sub> O]	
C6:0	9.66	1452	296	–	–	–	1.00
C8:0	11.60	1644	324	143	125	107	1.00
C9:0	12.59	1741	338	–	–	–	1.00
C10:0	13.56	1838	352	171	153	135	1.00
C12:0	15.45	2035	380	199	181	163	1.00
C13:0	16.35	2134	394	213	195	177	1.00
C18:3	16.92	2197	458	–	–	–	1.00
C14:0	17.22	2233	408	229	209	191	1.04
C15:0	18.07	2333	422	241	223	205	1.00
C16:1	18.72	2413	434	253	235	217	1.00
C16:0	18.87	2432	436	255	237	219	1.15
C17:0	19.65	2531	450	269	251	233	0.46
C18:1 (цис-11)	20.23	2607	462	281	263	245	0.47
C18:1 (цис-9)	20.29	2616	462	281	263	245	0.47
C18:0	20.40	2630	464	283	265	247	0.48
C20:1 (цис-11)	21.85	2808	490	309	291	273	0.36
C20:0	22.05	2828	492	311	293	275	0.36
C21:0	23.09	2929	506	325	307	289	0.30

зи с этим для более полного извлечения и предотвращения ошибок после экстракции кислот неполярным растворителем стенки сосуда дополнительно промывали раствором карбоната натрия в смеси этанол–вода (4 : 1).

В табл. 2 приведены данные по содержанию карбоновых кислот в речной воде из приарктической зоны Западно-Сибирского региона, монодистилляте и продукте его доочистки на оборудовании для получения очищенной воды для ВЭЖХ и генераторов водорода. Экстракцию из образцов природной воды и смыв со стенок проводили непосредственно из емкостей, в которых вода была доставлена (бутылка ПЭТ емк. 1.5 л). Образцы природной воды отличаются от дистиллята большим содержанием кислот, часть из которых удалось идентифицировать. При малых содержаниях кислот в воде масс-спектры их ПФБ-производных с трудом поддаются расшифровке и для подтверждения требуются стандарты индивидуального соединения. Наибольшую долю как в природной поверхностной, так и в водопроводной воде составляют наиболее часто встречающиеся эндогенные кислоты C16–C18 и их ненасыщен-

ные аналоги: пальмитиновая, пальмитолеиновая, стеариновая, олеиновая, линолевая кислоты.

Следует отметить, что при наличии в оборудовании для очистки воды пластиковых элементов конструкции, контактирующих с очищаемой водой (корпусы картриджей, сорбент и трубопроводы), невозможно получить воду, совершенно свободную от широко распространенных карбоновых кислот C16 и C18. Пальмитиновая кислота выявляется в образцах воды повсеместно, приблизительное минимальное ее содержание составляет около 1 мкг/л.

\* \* \*

Таким образом, экстракция кислот неполярными растворителями из подкисленной воды позволяет избавиться от трудоемких операций пробоподготовки образцов природной воды, содержащих взвеси глины, песка, целлюлозы, микроогранизов и т.д., а также растворенных в ней гуминовых соединений. Применение в качестве дериватизирующего агента ПФББ повышает чувствительность и облегчает определение карбоновых кислот методом ГХ–МС в режиме монито-

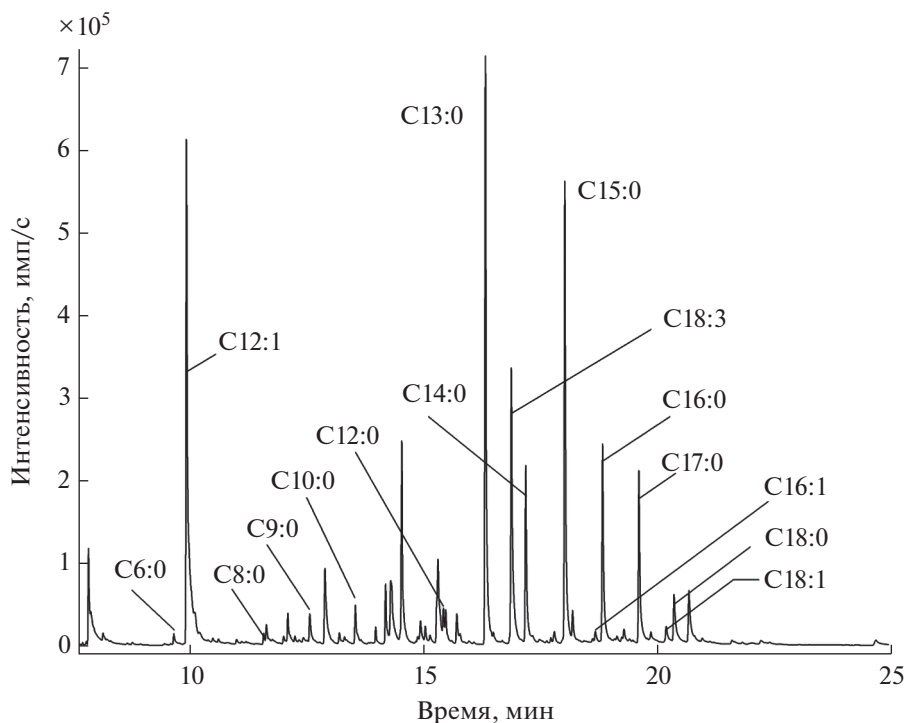


Рис. 2. Хроматограмма карбоновых кислот образца природной воды с добавками кислот C13:0, C15:0 и C17:0. Режим мониторинга одиночного иона с  $m/z = 181$ .

Таблица 2. Содержание (мкг/л) идентифицированных кислот в образцах воды ( $n = 3$ ,  $P = 0.95$ )

Кислота	Образец воды		
	речная	дистиллят	очищенная
C6:0	$0.15 \pm 0.05$	$0.02 \pm 0.05$	$0.06 \pm 0.05$
C8:0	$0.17 \pm 0.05$	$0.08 \pm 0.05$	$0.03 \pm 0.05$
C9:0	$0.5 \pm 0.2$	$0.07 \pm 0.05$	$0.08 \pm 0.05$
C10:0	$0.6 \pm 0.2$	$0.14 \pm 0.05$	$0.15 \pm 0.05$
C12:0	$0.2 \pm 0.1$	$0.08 \pm 0.05$	$0.09 \pm 0.05$
C13:0	$8 \pm 2$	$5 \pm 1$	$5 \pm 1$
C18:3	$4.7 \pm 0.9$	$0.4 \pm 0.1$	$0.2 \pm 0.1$
C14:0	$2.4 \pm 0.8$	$0.8 \pm 0.2$	$0.4 \pm 0.1$
C15:0	$6 \pm 1$	$6 \pm 1$	$6 \pm 1$
C16:1	$0.2 \pm 0.1$	$0.03 \pm 0.05$	$0.6 \pm 0.2$
C16:0	$2.7 \pm 0.7$	$2.3 \pm 0.4$	$1.3 \pm 0.2$
C17:0	$6 \pm 2$	$5 \pm 1$	$7 \pm 2$
C18:1 (цис-11)	$0.7 \pm 0.2$	$0.05 \pm 0.05$	$0.4 \pm 0.1$
C18:0	$2.1 \pm 0.6$	$1.2 \pm 0.2$	$1.1 \pm 0.2$
C20:1 (цис-11)	$0.08 \pm 0.05$	$0.05 \pm 0.05$	Не обнаружено
C20:0	$0.08 \pm 0.05$	$0.04 \pm 0.05$	$0.04 \pm 0.05$

ринга одиночного иона с пределом обнаружения около 0.05 мкг/л. Относительная погрешность определения составляет от 10 до 50% ( $n = 3$ ) в диапазоне содержаний от 10 до 0.1 мкг/л.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Le Fouest V., Matsuoka A., Manizza M., Shernetsky M., Tremblay B., Babin M. Towards an assessment of riverine dissolved organic carbon in surface waters of the western Arctic Ocean based on remote sensing and biogeochemical modeling // Biogeosciences. 2018. V. 15. P. 1335. <https://doi.org/10.5194/bg-15-1335-2018>
2. Tarnocai C., Canadell J. G., Schuur E. A. G., Kuhry P.M., Mazhitova G., Zimov S.A. Soil organic carbon pools in the northern circumpolar permafrost region // Global Biogeochem. Cycles. 2016. V. 30. P. 1054. <https://doi.org/10.1029/2008GB003327>
3. Romanovsky V.E., Drozdov D.S., Oberman N.G., Malkova G.V., Kholodov A.L., Marchenko S.S., Moskalenko N.G., Sergeev D.O., Ukraintseva N.G., Abramov A.A., Gilichinsky D.A., Vasiliev A.A. Thermal state of permafrost in Russia // Permafrost Periglac. 2010. V. 21. P. 136. <https://doi.org/10.1002/ppp.683>
4. Mostofa K.M.G., Liu C., Mottaleb M.A., Wan G., Ogawa H., Vione D., Yoshioka T., Wu F. Dissolved organic matter in natural waters / Photobiogeochemistry of Organic Matter: Principles and Practices in Water Environments / Eds. Mostofa K.M.G., Yoshioka T., Mottaleb A., Vione D. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag,

2013. P. 1.  
[https://doi.org/10.1007/978-3-642-32223-5\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-642-32223-5_1).  
[https://www.researchgate.net/publication/278651309\\_Dissolved\\_Organic\\_Matter\\_in\\_Natural\\_Waters](https://www.researchgate.net/publication/278651309_Dissolved_Organic_Matter_in_Natural_Waters)  
(17.11.2018)
5. *Хасанов В.В., Макарычева А.И., Слижов Ю.Г.* Определение алифатических кислот в природных водах с применением дистилляции и твердофазной экстракции // Журн. аналит. химии. 2016. Т. 71. № 10. С. 1075. (*Khasanov V.V., Makarycheva A.I., Slizhov Y.G.* Determination of aliphatic acids in natural waters using distillation and solid-phase extraction // J. Analyt. Chem. 2016. V. 71. № 10. P. 1028.)
  6. *Hulshoff A., Lingeman H.* Derivatization reactions in the gas-liquid chromatographic analysis of drugs in biological fluids // J. Pharm. Biomed. Anal. 1984. V. 2. № 3–4. P. 337.
  7. *Davis B.* Crown ether catalyzed derivatization of carboxylic acids and phenols with pentafluorobenzyl bromide for electron capture gas chromatography // Anal. Chem. 1977. V. 49. № 6. P. 832.
  8. *Tsikis D.* Pentafluorobenzyl bromide-A versatile derivatization agent in chromatography and mass spectrometry: I. Analysis of inorganic anions and organophosphates // J. Chromatogr. B. 2017. V. 1043. P. 187.
  9. *Gutierrez-Villagomez J.M., Vázquez-Martínez J., Ramírez-Chávez E., Molina-Torres J., Trudeau V.L.* Analysis of naphthenic acid mixtures as pentafluorobenzyl derivatives by gas chromatography-electron impact mass spectrometry // Talanta. 2017. V. 162. P. 440.
  10. *He L., Prodhan A.I., Yuan F. Yin X., Lorkiewicz P.K., Wei X., Feng W., McClain C., Zhang X.* Simultaneous quantification of straight-chain and branched-chain short chain fatty acids by gas chromatography mass spectrometry // J. Chromatogr. B. 2018. V. 1092. P. 359.