

УДК 543.84

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУММАРНОГО СОДЕРЖАНИЯ ГАЛОГЕН- И СЕРООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЛАХ РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНИ ЧИСТОТЫ – НОВЫЙ ПОДХОД К ОЦЕНКЕ ИХ БЕЗОПАСНОСТИ

© 2020 г. И. А. Ревельский^{a, *}, М. Е. Чиварзин^a, Д. С. Хайбуллин^a, М. А. Герасимов^a, А. М. Долгонос^b, А. С. Самохин^a, А. В. Скальный^c, А. И. Ревельский^a, А. К. Буряк^d

^aМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет
Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, 119991 Россия

^bИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук
ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

^cРоссийский университет дружбы народов (РУДН)
ул. Миклухо-Маклая, 6, Москва, 117198 Россия

^dИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук
Ленинский просп., 23, Москва, 119071 Россия

*e-mail: i.revelsky@gmail.com

Поступила в редакцию 28.05.2019 г.

После доработки 20.11.2019 г.

Принята к публикации 31.01.2020 г.

Предложена методология высокоселективного, чувствительного и достоверного определения суммарного содержания галоген- и сероорганических соединений в растительных маслах в присутствии неорганических солей, основанная на прямой высокотемпературной конверсии пробы образца масла в потоке чистого кислорода, поглощении неорганических солей в реакторе, абсорбции продуктов конверсии аналитов деионизованной водой с образованием анионов F^- , Cl^- , Br^- и SO_4^{2-} и их определении в абсорбате методом ионной хроматографии. Повышение достоверности определения F^- , Cl^- , Br^- анионов обеспечивается благодаря сочетанию регистрации времен удерживания при прямом определении анионов с анализом потока того же абсорбата после селективного удаления анионов F^- , Cl^- , Br^- (вместе) с помощью соответствующих адсорбционных колонок, заполненных катионообменниками $R-Al^{3+}$ (для F^-) и $R-Ag^+$ (для Cl^- и Br^-) (исключается возможность искажения результата определения этих анионов за счет потенциально коэлюируемых компонентов). С использованием предложенной методологии определено суммарное содержание галоген- и сероорганических соединений в образцах растительных масел различной степени чистоты. Оно составило от 2×10^{-6} до $6.0 \times 10^{-2}\%$ (в пересчете на элемент) в зависимости от образца и элемента при объеме пробы 1 мкл. Показана возможность увеличения объема пробы до 15 раз и снижения пределов обнаружения до $10^{-7}\%$ (в пересчете на элемент).

Ключевые слова: растительные масла, селективное определение суммарного содержания галоген- и сероорганических соединений на уровне 10^{-7} – $10^{-6}\%$.

DOI: 10.31857/S0044450220080113

Актуальной проблемой является обнаружение загрязнения сельскохозяйственной продукции опасными для здоровья человека органическими соединениями, к которым относятся галоген-, серо- и фосфорорганические соединения. Чаще всего это пестициды, широко применяемые при выращивании сельскохозяйственных культур, из которых получают растительные масла, широко потребляемые населением. Количество пестици-

дов, определяемых в образце растительного масла, составляет до нескольких сотен.

Основные методы анализа — газовая и жидкостная хроматография (ВЭЖХ) в сочетании с масс-спектрометрией [1–7] и с пробоподготовкой, основанной на выделении аналитов из матрицы в большинстве случаев жидкостной экстракцией, концентрировании аналитов и анализе малой части концентрата. В обзоре [8] рассмотрены применяемые методы пробоподготовки. Эти

методы требуют больших затрат времени и органических растворителей. Наиболее предпочтительным является метод QuEChERS (quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe) [9]. Применяемые методы анализа предназначены для определения только заданных соединений и требуют наличия стандартных образцов и проведения градуировки, требующей больших затрат времени. Другие (выходящие за круг заданных) и неизвестные соединения не определяют.

Необходимо отметить, что в объектах исследования может присутствовать помимо пестицидов целый ряд антропогенных (полихлорбифенилы, полибромбифенилы, полихлордифензодиоксены и др.) галогенорганических соединений, состав которых неизвестен [10]. В то же время в окружающей среде могут присутствовать хлорфенолы, бромфенолы, полибромбифенилы, полихлор- и полибромдиоксины и другие соединения природного происхождения [11]. Оценка безопасности должна включать также контроль содержания всех галогенорганических соединений (антропогенных и природных), состав которых неизвестен. Решение такой задачи при общепринятом подходе невозможно. Для обеспечения действенного эколого-аналитического контроля актуален быстрый скрининг анализируемых проб на присутствие галогенорганических соединений на уровне следов.

В работе [12] предложен общий подход к эколого-аналитическому контролю, основанный на определении суммарного содержания галоген-, фосфор-, серо- и азоторганических соединений в пробах. Определение основано на высокотемпературном гидрировании соединений в потоке водорода, образовании галогеноводородов, фосфина, сероводорода и аммиака и их регистрации с помощью микрокулонометрического детектора.

В работе [13] предложен метод быстрого скрининга проб растительных масел на суммарное содержание F-, Cl-, Br- и S-органических соединений на уровне следов. Метод основан на высокотемпературной окислительной конверсии проб масел в потоке кислорода, поглощении продуктов конверсии деионизованной водой, свободной от определяемых анионов, с образованием анионов F⁻, Cl⁻, Br⁻ и SO₄²⁻ и определении этих анионов во всем объеме абсорбата методом ионной хроматографии. Регистрируемые анионы соответствовали элементам F, Cl, Br и S в молекулах аналитов, поступивших в реактор.

Пределы определения в работе [12] существенно выше, чем в работе [13], и одновременное определение элементов F, Cl, Br и S было невозможно.

Подход, предложенный в работе [13], обеспечивает, в отличие от общепринятых подходов, следующие преимущества: определяют все гало-

ген- и сероорганические соединения (известные и неизвестные, антропогенные и природные), присутствующие в пробе исследуемого образца масла, благодаря определению их суммарного содержания (в пересчете на соответствующий элемент); регистрируют только четыре аниона (F⁻, Cl⁻, Br⁻ и SO₄²⁻) вместо тысяч органических соединений, содержащих определяемые элементы; отсутствует пробоподготовка; анализ занимает немного времени.

В работе [13] проанализирован ряд образцов оливкового, хлопкового, подсолнечного, соевого масел различной степени чистоты. Суммарное содержание фтор-, хлор- и сероорганических соединений составило 10⁻⁶–10⁻², 10⁻⁵–10⁻³ и 10⁻⁴–10⁻²% соответственно в пересчете на элемент в зависимости от образца. Броморганические соединения не обнаружили на уровне предела обнаружения.

Определенным ограничением работы [13] является отсутствие информации о влиянии неорганических галоген- и серосодержащих солей (которые могут присутствовать согласно данным [14] в образцах масел на уровне 10⁻⁴–10⁻³%) на результаты определения суммарного содержания галогенорганических соединений. Кроме того, анионы, присутствующие в абсорбате продуктов конверсии пробы, идентифицировали, как это принято в ионной хроматографии, только на основании времен удерживания при использовании стандартного раствора анионов. Необходимо отметить, что исследованные образцы не содержали масел высокой степени чистоты, в которых не зарегистрированы все определяемые соединения на уровне предела обнаружения в пересчете на элемент.

Состав продуктов высокотемпературной окислительной конверсии заранее неизвестен. Предполагается, что конверсия полная и что на хроматограмме должны регистрироваться только определяемые (заданные) анионы. Однако известны случаи, когда кроме этих анионов в абсорбате продуктов конверсии регистрируются муравьиная, уксусная либо пропионовая кислоты, которые могут мешать определению F⁻, Cl⁻, Br⁻ [15].

Увеличение достоверности идентификации анионов, которую обычно проводят по временам удерживания, — задача, особенно важная при анализе абсорбатов продуктов конверсии.

Цель настоящего исследования — изучение возможности быстрого и селективного определения суммарного содержания галоген- и сероорганических соединений в широком наборе растительных масел в присутствии неорганических солей. Кроме того, решались задачи увеличения достоверности обнаружения анионов F⁻, Cl⁻, Br⁻

в абсорбатах продуктов конверсии и снижения пределов обнаружения на порядок.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали ионный хроматограф модели “881 Compact IC pro” (Metrohm, Швейцария) с системой подавления Metrohm Suppressor Module MSM, состоящей из трех переключаемых подавительных микроколонок, регенерируемых серной кислотой и промываемых деионизованной водой, и детектора по электропроводности модели “819 IC Detector”. Разделение анионов F^- , Cl^- , Br^- и SO_4^{2-} и их детектирование в водных растворах и абсорбате продуктов конверсии, содержащих эти же анионы, проводили в режиме подавления при использовании разделительной колонки модели “Metrosep A Supp 5” (Metrohm, Швейцария) (50×4.0 мм) и концентрирующей колонки фирмы “Metrohm” модели “Metrosep A PSS 1 HC” (12.5×4.0 мм) и элюента — 14 мМ раствора $NaHCO_3$. Скорость потока элюента составляла 1 мл/мин. Продукты конверсии поглощали деионизованной водой, помещенной в вials емкостью 1.5 мл. Объем абсорбата составлял около 1 мл.

Для селективной сорбции суммы анионов F^- , а также Cl^- и Br^- из потока абсорбата продуктов конверсии использовали стальные поглотительные колонки (4×28 мм), заполненные катионообменниками $R-Al^{3+}$ и $R-Ag^+$ соответственно, приготовленными обработкой сорбента марки “SAC” нитратом алюминия и фторидом серебра соответственно. Возможность такого подхода показана в работе [16] на модельных смесях анионов и при использовании микроподавительной колонки, заполненной таким сорбентом.

Высокотемпературную окислительную конверсию проб масел осуществляли в потоке кислорода (чистота 99.999%) в кварцевом трубчатом реакторе (19×750 мм) при $950^\circ C$. Реактор помещали в трубчатую электропечь (30×540 мм) с максимальной температурой $1100^\circ C$.

Пробы масел помещали в кварцевые лодочки ($10 \times 4 \times 4$ мм), которые быстро вводили в высокотемпературную зону реактора. Деионизованную воду получали с использованием системы Водoley М (Химэлектроника, Россия). Сопротивление получаемой воды — 18.2 мОм. Воду хранили в кварцевом контейнере, который перед заполнением тщательно промывали деионизованной водой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Перед началом опытов по окислительной конверсии проверяли фон деионизованной воды, хранящейся в кварцевом контейнере, на содер-

жание аналитов (F^- , Cl^- , Br^- , SO_4^{2-}) и многократно промывали этот контейнер свежеполученной деионизованной водой до тех пор, пока уровень фона не становился меньше пределов обнаружения аналитов.

Прибор градуировали по стандартным растворам анионов. Градуировку по массам анионов выполняли для диапазона масс от 1.5×10^{-9} до 5×10^{-6} г (объем пробы раствора 200 мкл) с использованием стандартных растворов анионов. Зависимость площади пика от соответствующей массы аниона (рассчитанной на элемент) была линейной ($R^2 = 0.999$) для всего диапазон масс (от 2×10^{-9} до 1×10^{-6} г) для всех изученных анионов. Получены следующие уравнения градуировочных кривых для F, Cl, Br и S: $y = 1.32 \times 10^7 x$; $y = 9.11 \times 10^6 x - 7.25 \times 10^{-2}$; $y = 3.72 \times 10^6 x - 1.92 \times 10^{-2}$ и $y = 1.97 \times 10^7 x$ соответственно. Относительное стандартное отклонение составило от 0.2 до 11% в зависимости от элемента и диапазона массы (в большинстве случаев оно не превышало 5%). Доверительные интервалы составили от 1 до 15%, пределы обнаружения (рассчитанные на элемент, соотношение сигнал/шум составляло 3 : 1) — 2×10^{-6} г для фтора и хлора, 5×10^{-6} г для брома и 2×10^{-6} г для серы.

Прежде чем приступить к анализу проб масел на суммарное содержание F-, Cl-, Br- и S-органических соединений, изучили возможное влияние неорганических солей, диссоциирующих в воде с образованием тех же анионов, которые определяют в продуктах конверсии галоген- и сероорганических соединений в абсорбате, на результаты определения. В кварцевый контейнер (лодочку) вносили водный раствор изучаемых солей ($NaCl$, NaF , $NaBr$ и Na_2SO_4). После упаривания воды в него вносили 1 мг оливкового масла высокой чистоты (свободного от определяемых элементов) и затем контейнер быстро вводили в зону реактора с температурой $950^\circ C$. Скорость потока кислорода через реактор составляла 5 мл/мин. Навеска каждой из солей составляла около 10^{-9} и 10^{-6} г (в пересчете на элемент — 10^{-4} –0.1%). При сжигании проб оливкового масла массой 1 мг в присутствии как 10^{-9} г, так и 10^{-6} г неорганических солей (в пересчете на элемент — 10^{-4} –0.1%) сигнал от F, Cl, Br и S не зарегистрирован. Таким образом, показано, что в выбранных условиях эксперимента неорганические соли поглощаются в реакторе и не мешают определению продуктов конверсии галоген- и сероорганических соединений — анионов F^- , Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} . В результате обеспечивается селективное определение суммарного содержания галоген- и сероорганических соединений при их совместном присутствии в пробе с соответствующими неорганическими солями. В рабо-

Таблица 1. Суммарное содержание (%) галоген- и сероорганических соединений в образцах растительных масел различной степени чистоты (в пересчете на элемент) (объем пробы 1 мкл, $n = 3$, $P = 0.95$, $s_r < 0.2$)

Образец масла	Фтор	Хлор	Бром	Сера
Масло подсолнечное (Крым)	$\leq 2 \times 10^{-6}$	6.5×10^{-2}	$\leq 5 \times 10^{-6}$	6.2×10^{-2}
Масло подсолнечное нерафинированное (Тамбов)	$\leq 2 \times 10^{-6}$	1.4×10^{-3}	$\leq 5 \times 10^{-6}$	1.2×10^{-2}
Масло подсолнечное алтайское нерафинированное (Алтай)	$\leq 2 \times 10^{-6}$	$\leq 2 \times 10^{-6}$	$\leq 5 \times 10^{-6}$	3.0×10^{-4}
Масло оливковое первого отжима экологическое (Италия)	$\leq 2 \times 10^{-6}$	$\leq 2 \times 10^{-6}$	$\leq 5 \times 10^{-6}$	1.2×10^{-4}
Масло хлопковое (Москва)	$\leq 2 \times 10^{-6}$	$\leq 2 \times 10^{-6}$	$\leq 5 \times 10^{-6}$	$\leq 2 \times 10^{-6}$
Масло кунжутное (Москва)	$\leq 2 \times 10^{-6}$	$\leq 2 \times 10^{-6}$	$\leq 5 \times 10^{-6}$	$\leq 2 \times 10^{-6}$
Масло рыжиковое (Новгород)	$\leq 2 \times 10^{-6}$	$\leq 2 \times 10^{-6}$	$\leq 5 \times 10^{-6}$	4.3×10^{-3}
Масло льняное (Новгород)	$\leq 2 \times 10^{-6}$	$\leq 2 \times 10^{-6}$	$\leq 5 \times 10^{-6}$	$\leq 2 \times 10^{-6}$

те [15] зарегистрированы анионы F^- , Cl^- , Br^- и SO_4^{2-} в образцах оливкового масла на уровне 10^{-4} – $10^{-3}\%$. Очевидно, что эти количества анионов не мешают определению суммарного содержания галоген- и сероорганических соединений, так как при использовании предлагаемого нами способа они поглощаются в реакторе.

При вводе в реактор лодочки с 1 мкл водного раствора исследуемых неорганических солей (без предварительного испарения воды), количества которых в пересчете на элемент составляли 10^{-4} – 0.1% , так же, как и в случае сжигания оливкового масла, определяемые элементы не зарегистрированы. Полученные данные показывают, что вода в количестве 1 мг, образующаяся при конверсии проб органических матриц, не влияет на результаты определения суммарного содержания галоген- и сероорганических соединений в присутствии соответствующих неорганических соединений.

Таким образом, предложен способ прямого высокоселективного определения суммарного (общего) содержания галоген- и сероорганических соединений в растительных маслах в присутствии содержащих определяемые элементы неорганических солей. Способ практически не требует пробоподготовки и обеспечивает возможность обнаружения летучих, среднелетучих и нелетучих соединений из одной пробы в связи с отсутствием изменения состава пробы в процессе анализа. С использованием разработанной методологии изучено суммарное содержание галоген- и сероорганических соединений в образцах растительных масел различной степени чистоты (в пересчете на элемент). Полученные данные приведены в табл. 1.

Образец абсорбата продуктов конверсии каждого из изученных масел анализировали при подклучении поглотительных колонок соответствующим

а нионам. Однозначно показано, что регистрировали только анионы F^- и Cl^- .

С целью проверки правильности определения суммарного содержания галогенорганических соединений в растительных маслах в лодочку вносили 1 мг льняного масла высокой чистоты, добавляли к нему 1 мкл ацетонового раствора хлорбромурона и лодочку помещали в зону реактора, в которой температура составляла около $50^\circ C$, в потоке кислорода удаляли растворитель (сдували его в реактор), вместе с которым в реактор поступал частично и хлорбромурон. После испарения растворителя лодочку вбрасывали в зону реактора с температурой $950^\circ C$. Показано, что при использовании предложенного способа расхождение между заданными содержаниями Cl и Br и экспериментальными не превышало погрешности определения.

Из данных табл. 1 видно, что для хлопкового, кунжутного и льняного масел суммарное содержание фтор-, хлор- и броморганических соединений (в пересчете на элемент) ниже предела обнаружения элемента при массе пробы 1 мг. Для других масел (в основном подсолнечных) суммарное содержание хлор- и сероорганических соединений (в пересчете на элемент) на 2–4 порядка выше, чем предел обнаружения по элементам при такой же массе пробы. Можно заключить, что масса пробы 1 мг достаточна для первичного скрининга образцов масел на загрязнение галоген- и сероорганическими соединениями на уровне $10^{-6}\%$ (в пересчете на элемент). В тех случаях, когда результаты анализа при массе пробы 1 мг ниже пределов обнаружения по всем определяемым элементам, целесообразно и необходимо увеличение массы анализируемой пробы. Оптимальная масса навески составляет, как показал эксперимент, около 15 мг. Она позволяет более достоверно оценить безопасность анализируемого образца масла, благо-

Таблица 2. Суммарное содержание (%) галоген- и сероорганических соединений в пробах хлопкового и льняного масел (в пересчете на элемент) из табл. 1 при массе пробы 15 мг ($n = 3$, $P = 0.95$, $s_r \leq 0.1$)

Образец масла	F	Cl	Br	S
Хлопковое масло (Москва)	$\leq 1.3 \times 10^{-7}$	$\leq 1.3 \times 10^{-7}$	$\leq 3.3 \times 10^{-7}$	$\leq 1.3 \times 10^{-7}$
Льняное масло (Новгород)	3.0×10^{-7}	7.0×10^{-7}	$\leq 3.3 \times 10^{-7}$	$\leq 1.3 \times 10^{-7}$

даря снижению пределов обнаружения суммы элементов на порядок.

Проанализированы пробы образцов хлопкового и льняного масел, в которых элементы F, Cl, Br и S не были зарегистрированы на уровне пределов обнаружения при массе пробы 1 мг. В реактор вбрасывали кварцевые лодочки (масса навески масла в каждой составляла 3 мг) с интервалом 3 мин. Суммарная масса проб каждого из масел составляла 15 мг. Абсорбат соответствующих продуктов конверсии составлял 1 мл. Результаты определения суммарного содержания галоген- и сероорганических соединений в пробах масел приведены в табл. 2.

Алгоритм измерений загрязненности проб растительных масел галоген- и сероорганическими соединениями, предлагаемый нами, включает первичный скрининг проб на суммарное содержание галоген- и сероорганических соединений при массе пробы 1 мг. Этот вариант обеспечивает наиболее быстрый скрининг на уровне $10^{-6}\%$ (в пересчете на элемент). При регистрации даже одного элемента проба считается загрязненной. Увеличение массы анализируемой пробы целесообразно, если определяемые элементы не зарегистрированы при массе пробы 1 мг, либо при регистрации только части определяемых элементов. Это может потребоваться в случае необходимости уточнения состава присутствующих пестицидов.

Перспективно снижение пределов детектирования анионов, которое позволяет уменьшить массу анализируемой пробы и продолжительность анализа и дополнительно уменьшить предел обнаружения.

* * *

Предложенный способ позволяет оценивать загрязнение проб различных растительных масел опасными галоген- и сероорганическими соединениями. Критерием загрязнения является суммарное содержание этих соединений в пересчете на элемент. Способ позволяет принимать во внимание все заданные и неизвестные галоген- и сероорганические соединения (антропогенного и природного происхождения) на уровне около $10^{-7}\%$ (в пересчете на элемент).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sanchez R., Vazquez A., Andini J.C., Villen J. Automated multiresidue analysis of pesticides in olive oil by on-line reversed-phase liquid chromatography–gas chromatography using the through oven transfer adsorption–desorption interface // J. Chromatogr. A. 2004. V. 1029. № 1–2. P. 167.
2. Tsoutsis C., Konstantinou I., Hela D., Albanis T. Screening method for organophosphorus insecticides and their metabolites in olive oil samples based on head-space solid-phase microextraction coupled with gas chromatography // Anal. Chim. Acta. 2006. V. 573–574. P. 216.
3. Hernando M.D., Ferrer C., Ulaszewska M., Garcia-Reyes J.F., Molina-Diaz A., Fernandez-Alba A.R. Application of high-performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry with a quadrupole/linear ion trap instrument for the analysis of pesticide residues in olive oil // Anal. Bioanal. Chem. 2007. V. 389. № 6. P. 1815.
4. Gilbert-López B., García-Reyes J.F., Molina-Díaz A. Sample treatment and determination of pesticide residues in fatty vegetable matrices: a review // Talanta. 2009. V. 79. № 2. P. 109.
5. García-Reyes J.F., Ferrer C., Gómez-Ramos M.J., Fernández-Alba A.R., Molina-Díaz A. Determination of pesticide residues in olive oil and olives // Trends Anal. Chem. 2007. V. 26. № 3. P. 239.
6. Amvrazi E.G., Albanis T.A. Multiresidue method for determination of 35 pesticides in virgin olive oil by using liquid-liquid extraction techniques coupled with solid-phase extraction clean up and gas chromatography with nitrogen phosphorus detection and electron capture detection // J. Agric. Food Chem. 2006. V. 54. № 26. P. 9642.
7. Aramendia M.A., Borau V., Lafont F., Marinas A., Marinhas J.M., Moreno J.M., Urbano F.J. Determination of herbicide residues in olive oil by gas chromatography–tandem mass spectrometry // Food Chem. 2007. V. 105. № 2. P. 855.
8. Zhang L., Liu S., Cui X., Pan C., Zhang A., Chen F. A review of sample preparation methods for the pesticide residue analysis in foods // Cent. Eur. J. Chem. 2012. V. 10. № 3. P. 900.
9. Cunha S.C., Lehotay S.J., Mastovska K., Fernandes J.O., Beatriz M., Oliveira P.P. Evaluation of the QuEChERS sample preparation approach for the analysis of pesticide residues in olives // J. Sep. Sci. 2007. V. 30. № 4. P. 620.
10. Keppler F., Biester H. Peatlands: a major sink of naturally formed organic chlorine // Chemosphere. 2003. V. 52. № 2. P. 451.

11. *Bidleman T.F., Andersson A., Jantunen L.M., Kucklick J.R., Kylin H., Letcher R.J., Tysklind M., Wong F.* A review of halogenated natural products in Arctic, Subarctic and Nordic ecosystems // *Emerging Contaminants*. 2019. V. 5. P. 89.
12. *Revelsky I.A., Zirko B.I., Karavaeva V.G., Yashin Yu.S., Revelsky A.I., Vulikh P.P.* The state of the environment pollution control and new approach to it based on total content determination of the P-, N-, S- and Hal-containing organic compound in samples / *Modern Aspects of Analytical Chemistry (Analytical Russian-German-Ukrainian Symposium)* / Eds. Kuss H.M., Telgheder U. Mainz: Argus, 1997. P. 362.
13. *Chivarzin M.E., Revelsky I.A., Nikoshina A.V., Buldyzkova A.N., Chepeliansky D.A., Revelsky A.I., Buriak A.K.* New approach to the fast screening of plant oil samples for F-, Cl-, Br- and S-organic compounds on the trace level // *Talanta*. 2016. V. 150. P. 113.
14. *Pera L.L., Pellicanò T.M., Turco P.V.L., Bella G.D., Dugo G.* Inorganic anions in olive oils: Application of suppressed ion exchange chromatography (IEC) for the analysis of olive oils produced from de-stoned olives and traditional extraction methods / *Olives and Olive Oil in Health and Disease Prevention* / Ed. Preedy V.R., Watson R.R., NY: Academic Press, 2010. P. 317.
15. *Agustin A., Manahan M., Sheldon B.G.* Combustion ion chromatography – Enhancing halogen detection using preconcentration methods // *Braz. J. Anal. Chem.* 2017. V. 4. № 15. P. 40.
16. *Долгоносков А.М., Колотилина Н.К.* Ионная хроматография с избирательным поглощением анионов в ходе анализа // *Журн. аналит. химии*. 2016. Т. 71. № 8. С. 835.