

УДК 543.544

СУСПЕНЗИОННЫЕ КОЛОНКИ С УДЕРЖИВАЕМЫМИ В УЛЬТРАЗВУКОВОМ ПОЛЕ ЗЕРНИСТЫМИ СОРБЕНТАМИ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ВИНАХ

© 2015 г. Р. Х. Дженлода^{*1}, В. М. Шкинев^{*}, Т. В. Данилова^{*},
З. А. Темердашев^{**}, В. К. Карандашев^{***}, Б. Я. Спиваков^{*}

^{*}Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук
119991 ГСП-1, Москва, ул. Косыгина, 19

¹E-mail: dzhenloda@gmail.com

^{**}Кубанский государственный университет, факультет химии и высоких технологий
350040 Краснодар, ул. Ставропольская, 149

^{***}Институт проблем технологии микроразнообразия и функциональных материалов Российской академии наук
142432 Московская обл., Черноголовка, ул. Институтская, 6
Поступила в редакцию 11.04.2015 г., после доработки 18.05.2015 г.

Изучены свойства сорбента Диасорб-130-ИДК на основе силикагеля с размером зерен около 6 мкм с целью выбора условий выделения редкоземельных элементов из образцов натурального вина и последующего их определения методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Показана возможность количественного выделения элементов при использовании проточной ультразвуковой суспензионной колонки. Результаты сопоставлены с данными, полученными с применением других способов пробоподготовки. Предложен способ определения редкоземельных элементов и иттрия в образцах вин.

Ключевые слова: суспензионные колонки, ультразвук, редкоземельные металлы, вино.

DOI: 10.7868/S0044450215120051

Сорбционные методы концентрирования аналитов широко используют в аналитической химии. Распространение получили зернистые сорбенты различной природы, которые обычно применяют в виде набивных слоев, удерживаемых в колонке или патроне с помощью фильтров из пропилена, стеклянной ваты или другого пористого материала, что позволяет избежать потерь сорбента при пропускании через колонку потока жидкой пробы, промывного раствора и элюента [1–3]. В сорбционных методах, которые в англоязычной литературе часто называют методами твердофазной экстракции, в большинстве случаев применяют зерна сорбента диаметром 40–100 мкм. Колонки или патроны с такими сравнительно большими частицами позволяют проводить сорбцию при низком давлении, что дает возможность использовать перистальтический или другой насос низкого давления и прочие простые компоненты всей проточной системы.

Эффективность колонки может быть улучшена за счет уменьшения размера зерен, поскольку в

случае более мелкозернистых сорбентов общая площадь поверхности, а значит и поверхность контакта фаз больше, и скорость массопереноса аналитов между жидкой фазой и фазой сорбента выше [2, 3]. По этой причине в колонках для высокоэффективной жидкостной хроматографии применяют материалы с размером частиц 2–10 мкм. Гидравлическое сопротивление набивной колонки обратно пропорционально квадрату диаметра частиц сорбционного материала, из-за чего при использовании зерен диаметром менее 10 мкм требуется давление от нескольких сотен до более тысячи бар [4, 5]. Представляет интерес применение колонок, содержащих сорбент в виде суспензии (суспензионная колонка), вместо набивных колонок, для того чтобы, с одной стороны, можно было работать с более мелкозернистыми сорбентами и, с другой стороны, обойтись без использования насосов, кранов и линий высокого давления. Перепад давления вдоль суспензионной колонки должен быть значительно ниже, чем вдоль набивной колонки.

Сорбент в виде суспензии может быть использован только в том случае, если он удерживается в колонке в потоке жидкой фазы без применения каких-либо фильтров, в присутствии которых из суспензии получится набивной слой, как это имеет место при приготовлении сорбционных и хроматографических колонок [4, 5]. Указанная задача может быть решена, если частицы суспензии удерживаются в ограниченном объеме проточной системы за счет действия внешнего силового поля (гидродинамического, термического, теплового, акустического и др.). Такие поля используют для разделения частиц в методах проточного фракционирования в поперечном поле [6], основанных на различном удерживании частиц разного размера и плотности. При полном удерживании частиц в разделительном объеме проточной системы под действием силового поля могут быть созданы условия, при которых разделяются не сами частицы, а растворенные аналиты, сорбируемые на выбранных частицах сорбента в виде удерживаемой суспензии. Важно также, чтобы удерживаемые частицы не образовывали более агрегаты, т.е. частицы должны быть распределены и структурированы в объеме колонки, при этом образующиеся структуры должны быть воспроизводимы.

Помимо возможности использовать зерна сорбента размером в несколько микрон и при низком давлении для суспензионных колонок характерно еще одно преимущество. В отличие от классических набивных колонок взвешенные в объеме зерна сорбента позволяют работать с образцами, содержащими растворимые высокомолекулярные вещества и коллоидные частицы. Известны биотехнологические методы, в которых зерна сорбента переводятся во взвешенное состояние за счет восходящего потока раствора, содержащего целевые компоненты [7]. За счет увеличения по сравнению с набивным слоем порозности сорбционной системы удается работать с проникающими через слой сорбента макромолекулами, что было продемонстрировано на примере выделения и разделения белков. Однако используемые в работе [7] зерна сорбента на основе модифицированных оксидов металлов имели слишком большой размер (70 мкм).

Ультразвуковое (УЗ) облучение успешно применяют в аналитической химии как при пробоподготовке, так и при детектировании растворенных аналитов [8, 9]. Значительно реже акустические поля используют при разделении и анализе частиц, хотя эта область представляется весьма перспективной для неорганического и биоорганического анализа [10, 11]. Комбинация ультразвукового источника и соответствующей проточной системы позволила разработать схемы разделения неорганических и полимерных частиц, частично или полностью удерживаемых в поле стоячей ультразвуковой волны. В отличие от большинства методов проточного фракциониро-

вания, в которых вектор внешнего силового поля направлен перпендикулярно плоскому разделительному каналу [6, 7], в акустических методах поле действует вдоль оси разделительной мини-камеры или колонки [10–12].

Известно также, что УЗ-воздействие может влиять на кинетику сорбции металлов из водных растворов комплексообразующими и ионообменными материалами, используемыми в аналитической химии и технологии [6, 8]. Возникающие в ультразвуковом поле микроакустические течения создают необходимые условия для ускоренного протекания сорбции благодаря интенсификации массопереноса в системе сорбат–сорбент.

Таким образом, УЗ-поле может играть две роли в сорбционных процессах: удерживать мелкие зерна сорбента в ячейке или колонке низкого давления и одновременно ускорять сорбционный процесс. Второе обстоятельство может быть важным при переходе от набивной к суспензионной колонке с большей порозностью, т.е. с большими расстояниями между зернами сорбента ввиду возможности возникновения кинетических проблем. Наиболее перспективным является применение УЗ-полей в некавитирующем мегагерцевом диапазоне. Это дает возможность формировать слой частиц сорбента с периодичностью в половину длины УЗ-волны.

В данной работе показана возможность использования суспензионных колонок с мелкими зернами сорбента для извлечения элементов из образцов натуральных вин, органические компоненты которых не дают возможности прямого анализа с применением аналитических методов, использующих аргоновую плазму как источник эмиссии (атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой) или ионный источник (масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, МС-ИСП), получивших широкое распространение в последние годы. Как показали предварительные эксперименты, при анализе белых вин необходимо их разбавление по крайней мере в 10 раз для устойчивого горения аргоновой плазмы. Однако содержание РЗЭ и У в изученных образцах таково, что после разбавления возможно надежное прямое определение только некоторых легких РЗЭ. В связи с этим требуется пробоподготовка, включающая отделение и, при необходимости, концентрирование аналитов с частичными или полным отделением указанных компонентов.

Сложность идентификации виноградных вин обусловлена многими факторами – агротехникой, почвой, сортом винограда, технологией переработки и составами применяемых вспомогательных материалов. По содержанию микроэлементов можно проводить территориальную идентификацию исходного винограда, которая во многом определяет цену и качество вин [13–16]. Такая идентифи-

кация или установление профиля испытуемого образца вина возможна по содержаниям элементов-маркеров – редких элементов, поскольку на содержание широко распространенных элементов заметное влияние могут оказывать различные артефакты. Методы пробоподготовки вин рассмотрены в работах [15, 17]. Показано, что при определении следовых количеств металлов в винах с использованием методов, основанных на применении индуктивно связанной плазмы, требуется пробоподготовка, связанная с разбавлением пробы (ее минерализация или кислотная обработка, часто в автоклаве). Ввиду низких содержаний, для определения редкоземельных элементов может требоваться их предварительное выделение и концентрирование [17], которое возможно с применением сорбентов.

К таким сорбентам относятся модифицированные силикагели, содержащие иминодиацетатные группы, успешно использованные [18, 19] для извлечения Fe, Cu, Mn, Ni, Co, Zn, Cd, Pb из различных водных растворов с применением набивных колонок с зернами размером около 100 мкм. Опираясь на эти результаты, авторы данной статьи показали возможность применения сорбента указанного типа для извлечения из различных вод большого числа элементов, в том числе редкоземельных, с использованием ультразвуковой суспензионной колонки [10]. По указанным выше причинам зерна сорбента имели значительно меньший размер (около 6 мкм).

В данной работе изучены сорбционные свойства такого типа сорбента (Диасорб-130-ИДК) по отношению к редкоземельным металлам с целью его использования для извлечения и последующего определения РЗЭ в вине.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты и растворы. При изучении сорбции и десорбции использовали сорбент Диасорб-130-ИДК, серия 193/И, размер зерен 6 мкм, емкость сорбента 0.2 м-экв/г по Cu (ЗАО “БиоХимМакСТ, Москва”). Для исследования сорбции из водных растворов использовали растворы металлов с концентрацией 0.4 мг/л, приготовленные из стандартного раствора ICP-MS-68A Solution A (10 мг/л в 2%-ной HNO_3) (High-Purity Standards, США). В качестве элюента применяли 1 М HNO_3 (suprapur nitric acid 65%, Merck, Германия). Для создания pH раствора использовали NH_3 25%-ный, NH_3 (1 : 1) (аммиак водный особо чистый 23-5, ГОСТ 24147-80, Компонент-Реактив).

Объектом для исследования было вино столовое сухое белое Chantarel 2010 (Chardonnay), страна изготовитель Франция, р-н Лангедок-Руссийон. Исходный pH 3.5.

Аппаратура. Навеску сорбента взвешивали на электронных лабораторных весах серии Highland (НСВ 602Н, Adam Equipment Co Ltd., Великобритания). Для сорбции в статическом режиме использовали орбитальный шейкер (SkyLine, Рига, Латвия); для отделения осадка использовали лабораторную центрифугу СМ-6М (SkyLine, Рига, Латвия). Кислотность растворов измеряли на анализаторе жидкости Экотест-2000 (НПП “Эконикс”). Для пропускания раствора через проточную сорбционную систему использован перистальтический насос серии L/S MasterFlex (Cole-Parmer, США) и ультразвуковая установка (ИАП РАН, Санкт-Петербург). Выход частиц сорбента из системы регистрировали проточным спектрофотометрическим детектором UV-Vis (ИАП РАН, Санкт-Петербург).

Применяли установку с фокусированным ультразвуковым излучателем (частота 2.65 МГц, интенсивность звука 10 Вт/см²), цилиндрическую проточную камеру (объем 1 мл) устанавливали на расстоянии 20 мм от излучателя, что обеспечивало наибольшую эффективность силового действия ультразвука. Термостатировали проточную камеру водой, которую подавали внутрь кожуха. Вода омывала проточную камеру и излучающую поверхность излучателя и выводилась наружу, отводя выделяемое ультразвуком тепло.

Подготовка сорбента. Для дегазации вина и воды перед сорбцией металлов в динамическом режиме использовали ультразвуковой генератор УЗГ13-0.1/22 (ФГУП “ВНИИТВЧ”); для деагрегирования суспензии сорбента использовали ультразвуковую ванну Сапфир (ЗАО “ПКФ-Сапфир”). Перед внесением сорбента в суспензионную колонку (20 мг) его помещали в стеклянную пробирку емк. 10 мл, добавляли 5 мл бидистиллята и обрабатывали в ультразвуковой ванне.

Влияния ультразвука на сорбент. Для изучения поведения сорбента при воздействии ультразвукового поля обрабатывали сорбент ультразвуком в течение 30 с, 3 и 10 мин. Для исследования устойчивости суспензии сорбента к агрегации в ультразвуке использовали лазерный анализатор для измерения размера частиц с блоком диспергирования в жидкой среде (ANALYSETTE 22 NanoTec plus, Fritsch, Германия).

Удержание частиц в ультразвуковой суспензионной колонке. Для определения максимальной массы сорбента, удерживаемой в суспензионной колонке под действием ультразвуковой волны, реализована схема последовательного соединения суспензионной колонки со спектрофотометрическим детектором (при $\lambda = 254$ нм). Полученные графики обрабатывали с помощью программы ХромП (ИАП РАН, Санкт-Петербург).

Подготовка образцов вин кислотным разложением. К образцу вина объемом 10 мл добавляли 10 мл конц. HNO_3 , перемешивали и упаривали до сухого

остатка при 90°C в течение 10 ч. Сухой остаток растворяли в 10 мл 2 М HNO₃ и определяли РЗЭ и У методом МС-ИСП.

Пробоподготовка вина разбавлением. Образцы вина разбавляли в 10 раз 2%-ной HNO₃.

Извлечение металлов в статическом режиме. В мерную пробирку емк. 50 мл помещали от 20 до 250 мг сорбента, добавляли 10–50 мл вина, требуемую кислотность создавали добавлением NH₃. Далее пробирку встряхивали на шейкере в течение 10 мин. Для отделения раствора от сорбента использовали центрифугу (3000 об/мин), отбирали 5 мл фильтрата для элементного анализа методом МС-ИСП. Для промывки сорбента в пробирку добавляли от 10 до 50 мл бидистиллята в зависимости от массы сорбента, и все операции с использованием шейкера и центрифугирования повторяли. Для десорбции металлов в пробирку с сорбентом добавляли 5 мл 1 М HNO₃, встряхивали 10 мин и затем центрифугировали, фильтрат отбирали для анализа методом МС-ИСП.

Извлечения металлов в ультразвуковой суспензионной колонке. Принципиальная схема системы приведена на рис. 1. В установке реализован новый принцип фракционирования жидких дисперсных систем – селективное удерживание микрочастиц ультразвуковым полем, созданным в потоке жидкой среды. Ультразвуковое поле создается в проточной камере и играет роль “объемного управляемого фильтра”, обеспечивающего селективное удерживание тех или иных микрочастиц в зависимости от их характеристик и параметров поля. Объем камеры для сорбции составляет 1 мл.

Определение редкоземельных металлов в полученных растворах выполняли на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой X-7 (Thermo Electron, США). Определение проводили при следующих параметрах работы масс-спектрометра: выходная мощность генератора 1250 Вт; концентрический распылитель PolyCon; кварцевая коническая распылительная камера, охлаждаемая до 3°C; расход плазмообразующего потока аргона 13 л/мин; расход вспомогательного потока аргона 0.90 л/мин; расход потока аргона в распылителе 0.98 л/мин; расход анализируемого образца 0.8 мл/мин. Элементы определяли в образцах с использованием растворов, содержащих от 1 до 500 мкг/л эталонных элементов.

В качестве внутреннего стандарта при измерениях использовали индий. Предел обнаружения (ПО) рассчитывали по стандартной формуле $ПО = 3\sigma$, где σ – стандартное отклонение для фонового сигнала определяемого элемента. В качестве фона использовали 2%-ную HNO₃ (прямое измерение образцов вина после разбавления) или контрольные образцы (при проведении разложения или концентрирования). Для элементов с несколькими изотопами в дальнейших расчетах использовали

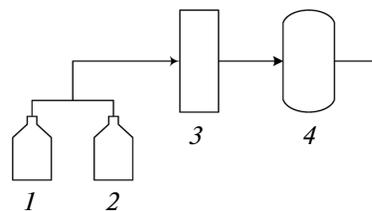


Рис. 1. Схема сорбционного извлечения металлов с использованием проточной ультразвуковой суспензионной колонки: 1 – анализ, 2 – элюент, 3 – перистальтический насос, 4 – суспензионная колонка.

величину ПО для наиболее распространенного изотопа. Оцененные таким образом ПО для тяжелых РЗЭ составляли 0.001 мг/л, а для La, Ce, Nd – 0.03 мкг/л.

Относительное стандартное отклонение для всех элементов не превышало 0.3 при определении до 5ПО этих элементов и не превышало 0.15 при измерении >5ПО.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее [11] описано удерживание частиц сорбента в ультразвуковых суспензионных колонках и выработаны основные рекомендации для конструирования новых колонок с возможностью удерживания ультразвуковым полем большей массы сорбента, чем достигнуто в нашей предыдущей работе [10]. С учетом этих рекомендаций изготовлена колонка длиной 13 мм и внутренним диаметром 8 мм. Для такой колонки изучено удерживание сорбента в потоке раствора и проведены эксперименты по сорбции элементов из проб воды и вина. Данные по удерживанию в проточной суспензионной колонке частиц различной массы приведены на рис. 2. Как видно, в применяемой колонке полностью удерживается сорбент массой 20 мг.

Сорбенты, используемые в ультразвуковых суспензионных колонках, должны обладать определенной устойчивостью к агрегации в ультразвуковом поле. Ранее показано, что некоторые сорбенты со временем агрегируют в ультразвуковом поле [20]. Агрегация сорбента в суспензионных колонках может приводить к снижению эффективности извлечения веществ и последующему осаждению крупных агрегатов частиц сорбента в колонке. Выбранный сорбент Диасорб-130-ИДК исследован на агрегацию частиц в ультразвуковом поле; показана его устойчивость к агрегации во времени (рис. 3). При изменении времени обработки суспензии сорбента от 30 с до 10 мин средний размер частиц (6 мкм) практически не меняется. Это позволяет работать с сорбентом, не опасаясь заметного изменения размера его зерен в процессе использования в ультразвуковой колонке. После оценки массы сорбента, количественно удерживаемой в

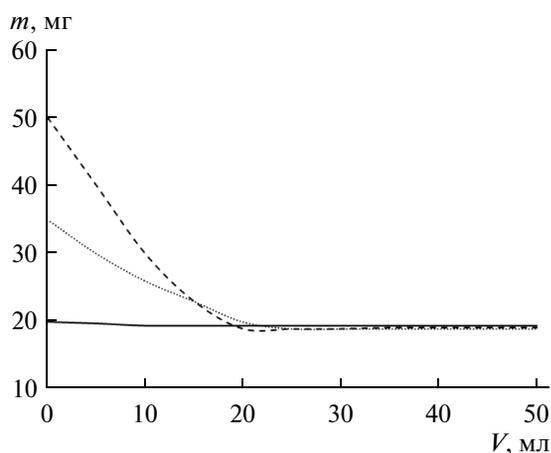


Рис. 2. Удерживание сорбента массой при различных пропущенных объемах раствора при скорости потока 1 мл/мин. Масса сорбента, m , мг: (—) — 20, (···) — 35, (---) — 50.

колонке, и проверки его устойчивости к агрегации в ультразвуковом поле выбранный сорбционный материал можно рекомендовать для экспериментов по сорбции элементов.

Сорбционную эффективность предложенной колонки с массой сорбента 20 мг оценивали в экспериментах по извлечению РЗЭ из стандартных водных растворов (табл. 1). Полученные данные свидетельствуют о количественном извлечении РЗЭ и иттрия с использованием предложенной ультразвуковой суспензионной колонки, содержащей 20 мг сорбента Диасорб-130-ИДК.

Необходимость более сложной пробоподготовки образцов вина доказана путем анализа методом МС-ИСП с применением техники разбавления образца 2%-ной HNO_3 в 10 раз с использованием суспензионной колонки и некоторых других способов. Даже при такой минимальной степени разбавления содержания ряда элементов (Y, Eu, Tb, Tm) находятся ниже ПО, а остальные РЗЭ определяются с большой погрешностью из-за их низкого содержания.

Дальнейшие эксперименты проводили с использованием динамической сорбции и десорб-

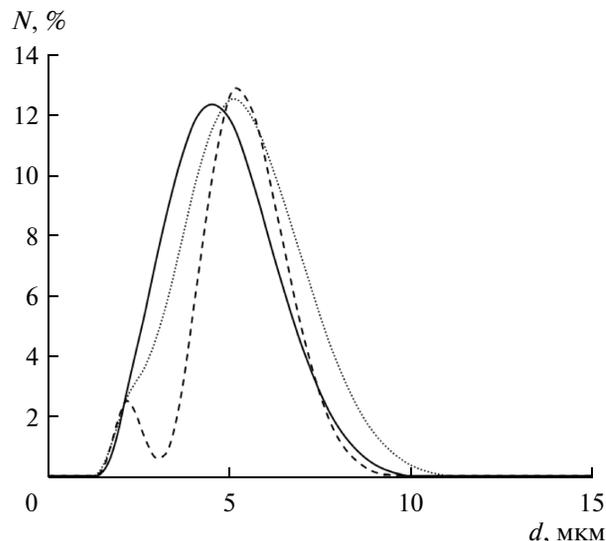


Рис. 3. Распределение (N , %) по размерам частиц сорбента диаметром d после обработки ультразвуком в течение 1 с (···), 30 с (—), 3 мин (---).

ции в ультразвуковой суспензионной колонке, а также с применением статического варианта сорбции с тем же сорбентом и кислотного разложения образцов вина перед их определением методом МС-ИСП. Динамический вариант сорбционного извлечения и концентрирования РЗЭ в традиционных колонках, набитых зернами размером около 6 мкм, при низком давлении реализовать невозможно.

Использованный способ кислотного разложения предусматривает разрушение органической матрицы вина в HNO_3 при кипячении. Недостатками способа является осмоление неразложившихся органических веществ в процессе выпаривания смеси, а также длительность и трудоемкость данного метода. Такой способ пробоподготовки занимает около 10 ч. Тем не менее, анализ вина с использованием кислотного разложения позволяет оценить правильность результатов сравнением с данными, полученными с применением сорбционных способов пробоподготовки — динамического и статического (табл. 2).

Таблица 1. Степень извлечения (R , %) ионов элементов(III) из стандартного водного раствора с концентрацией каждого элемента 0.4 мг/л (рН 7.3, $m = 20$ мг) в динамическом режиме из 10 мл образца с использованием суспензионной колонки ($n = 5$, $P = 0.95$)

Ион элемента(III)	R , %	Ион элемента(III)	R , %	Ион элемента(III)	R , %
Y	98	Sm	98	Ho	97
La	97	Eu	99	Er	96
Ce	100	Gd	97	Tm	97
Pr	98	Tb	98	Yb	98
Nd	96	Dy	99	Lu	97

Таблица 2. Результаты (мкг/л) масс-спектрометрического определения редкоземельных элементов в белом вине (Chantarel 2010, Chandonnay, Франция) с применением различных способов пробоподготовки (объем 10 мл)

Ион элемента(III)	Кислотное разложение ($n = 5, s_r = 0.10-0.15$)	Статическая сорбция ($n = 6, s_r = 0.10-0.15$)	Динамическая сорбция ($n = 6, s_r = 0.08-0.11$)
Y	0.275	0.222	0.226
La	0.018	0.015	0.017
Ce	0.360	0.220	0.230
Pr	0.073	0.061	0.072
Nd	0.183	0.201	0.223
Sm	0.080	0.069	0.075
Eu	0.044	0.036	0.040
Gd	0.060	0.062	0.067
Tb	0.044	0.042	0.048
Dy	0.068	0.070	0.072
Ho	0.035	0.028	0.032
Er	0.060	0.053	0.055
Tm	0.033	0.030	0.033
Yb	0.069	0.063	0.064
Lu	0.033	0.023	0.027

При разработке способа пробоподготовки, основанного на статической сорбции и десорбции РЗЭ перед их определением методом МС-ИСП, изучена зависимость получаемых результатов от массы сорбента Диасорб-130-ИДК. Массу изменяли от 20 до 250 мг, кислотность образца доводили до рН 7, а десорбировали с помощью 1 М HNO_3 . Показано, что результаты определения элементов, сопоставимые с данными, полученными после кислотного разложения и динамического выделения аналитов в суспензионной колонке, достигались при массе сорбента 250 мг (что косвенно свидетельствует о количественном извлечении РЗЭ на стадии пробоподготовки). Недостатки статического режима по сравнению с динамическим хорошо известны – большая трудоемкость и проблемы с автоматизацией. Пробоподготовка с применением статического способа занимает около 1 ч.

Динамический вариант с применением ультразвуковой суспензионной колонки реализован при тех же условиях, что и статический. Применяли тот же сорбент Диасорб-130-ИДК со средним размером зерен около 6 мкм, рН исходного образца вина равен 7, элюировали 1 М HNO_3 . Различие по сравнению со статической сорбционной методикой пробоподготовки заключалось в массе используемого сорбента (20 мг вместо 250 мг), времени стадий сорбции/десорбции (25 мин вместо 1 ч) и более удобном проточном методе выделения элементов перед их определением методом МС-ИСП. Правильность полученных результатов подтверждали удовлетворительной сходимостью данных, полученных с применением динамическо-

го и статического сорбционных выделений аналитов и принципиально иного способа пробоподготовки, основанного на предварительном кислотном разложении образцов вина (табл. 2). Воспроизводимость результатов для динамического способа несколько лучше по сравнению с двумя другими способами пробоподготовки.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 13-03-00069а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Дмитриенко С.Г., Моросанова Е.И. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов: применение в неорганическом анализе. М.: Наука, 2007. 320 с.
2. Mizuike A. Enrichment Techniques for Inorganic Trace Analysis. Berlin: Springer-Verlag, 1983.
3. Thurman E.M., Mills M.S. Solid-phase Extraction. Principles and Practice. New York: John Wiley and Sons, 1998.
4. Руденко Б.А., Руденко Г.И. Высокоэффективные хроматографические процессы. Т. 2: Процессы с конденсированными подвижными фазами. М.: Наука, 2003. 287 с.
5. Kowalkowski T., Buszewski B., Cantado C., Dondi F. // Crit. Rev. Anal. Chem. 2006. V. 36. P. 129.
6. Fedotov P.S., Vanifatova N.G., Shkinev V.M., Spivakov B.Ya. // Anal. Bioanal. Chem. 2011. V. 400. P. 1787.
7. Князьков Н.Н., Курочкин В.Е. // Бюл. эксперим. биологии и медицины. 1996. Т. 5. С. 568.
8. Capote F., Luque de Castro M.D. Analytical applications of ultrasound. London. Elsevier Science, 2007. 305 p.

9. *Voute N., Boschetti E.* // *Bioseparations*. 1999. V. 8. P. 115.
10. *Spivakov B.Ya., Shkinev V.M., Danilova T.V., Knyazkov N.N., Kurochkin V.E., Karandashev V.K.* // *Talanta*. 2012. V. 102. P. 88.
11. *Дженлода Р.Х., Князьков Н.Н., Макарова Е.Д., Шарфарец Б.П., Шкинев В.М.* // *Научн. приборостроение*. 2014. Т. 23. № 3. С. 44.
12. *Князьков Н.Н., Макарова Е.Д., Море С.А., Спиваков Б.Я., Шкинев В.М.* // *Научн. приборостроение*. 2006. Т. 16. № 3. С. 23.
13. *Gonzalez A., Llorens A., Cervera M.I., Armenta S., Guardia M.* // *Food Chemistry*. 2009. V. 112. P. 26.
14. *Gomez M., Brandt R., Jakubowski N., Andersson J.T.* // *J. Agric. Food Chem.* 2004. V. 52. P. 2953.
15. *Almeida C.M.R., Vasconcelos M.T.S.D., Barbaste M., Medina B.* // *Anal. Bioanal. Chem.* 2002. V. 374. P. 314.
16. *Fabani M.P., Arrua R.C., Vazquez F., Diaz M.P., Baroni M.V., Wunderlin D.A.* // *Food Chemistry*. 2010. V. 119. P. 372.
17. *Перекотий В.В., Каунова А.А., Петров В.И., Цюпко Т.Г., Темердашев З.А.* // *Изв. вузов. Пищевая технология*. 2012. № 5–6. С. 101.
18. *Тихомирова Т.И., Лукьянова М.В., Фадеева В.И., Кудрявцев Г.В., Шпигун О.А.* // *Журн. аналит. химии*. 1993. Т. 48. № 1. С. 73.
19. *Тихомирова Т.И., Шепелева Е.Н., Фадеева В.И.* // *Журн. аналит. химии*. 1999. Т. 54. № 4. С. 441.
20. *Коншина Дж.Н., Коншин В.В., Дженлода Р.Х., Шкинев В.М., Данилова Т.В., Карандашев В.К.* // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2014. Т. 14. № 3. С. 485.