

УДК 543.4

АВТОМАТИЗИРОВАННОЕ МИКРОЭКСТРАКЦИОННОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ СВИНЦА ИЗ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТОДОМ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ¹

© 2024 г. А. Ю. Шишов^{а,*}, А. В. Булатов^а

^а *Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета
Университетский просп., 26, Санкт-Петербург, 198504 Россия*

^{*} *e-mail: andrey.shishov.rus@gmail.com*

Поступила в редакцию 02.04.2023 г.

После доработки 24.04.2023 г.

Принята к публикации 25.04.2023 г.

Для жидкостной микроэкстракции свинца из растительных масел в качестве “зеленых” экстрагентов изучены гидрофильные глубокие эвтектические растворители на основе хлорида холина, карбоновых кислот и воды. Разработан автоматизированный способ микроэкстракции свинца из растительных масел в трехкомпонентный глубокий эвтектический растворитель на основе хлорида холина, молочной кислоты и воды. Карбоновая кислота в составе экстрагента обеспечила эффективный массоперенос свинца за счет комплексообразования. Вода в составе экстрагента позволила снизить его вязкость для автоматизации жидкостной микроэкстракции. Аналитические возможности разработанного способа продемонстрированы на примере определения свинца в растительных маслах методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией. Предел обнаружения (3σ) свинца составил 0.3 мкг/кг. Разработанный способ не требует минерализации пробы.

Ключевые слова: свинец, растительное масло, жидкостная микроэкстракция, глубокий эвтектический растворитель, автоматизация, атомно-абсорбционный спектральный анализ.

DOI: 10.31857/S0044450224020074, **EDN:** vyqyun

Растительные масла являются неотъемлемой частью повседневного рациона человека. Они обладают высокой пищевой ценностью, содержат незаменимые питательные вещества (моно- и полиненасыщенные жирные кислоты, фосфолипиды, фитостерины, витамины).

Однако помимо полезных веществ они могут содержать различные загрязнители. К числу контролируемых загрязнителей относят свинец [1]. В соответствии с ГОСТом [2] допустимое содержание свинца в растительных маслах составляет 0.1 мг/кг. Свинец может накапливаться в организме человека, оказывая вредное воздействие на кровеносную, почечную и репродуктивную функции, центральную нервную систему [3, 4].

Для определения свинца в растительных маслах широкое применение находят методы атомно-абсорбционной (ААС) [5–8] и атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) [9], а также электрохимические методы [10, 11].

Независимо от метода анализа пробы растительных масел предварительно подготавливают. Как правило, пробоподготовка масел включает в себя микроволновую минерализацию [11, 12] и выполняется в избытке азотной кислоты и пероксида водорода. В результате происходит выделение в атмосферу токсичных оксидов азота.

После минерализации требуется нейтрализация избытка азотной кислоты и многократное разбавление минерализата для снижения концентрации образующихся солей. В то же время процедура разбавления нежелательна при определении следовых концентраций загрязнителей.

Показана возможность выделения свинца и других металлов из растительных масел методом жидкостной микроэкстракции [6] без применения систем микроволнового разложения проб. При этом в качестве “зеленых” экстрагентов в последнее время находят все большее применение глубокие эвтектические растворители

¹Посвящается 300-летию Санкт-Петербургского государственного университета.

(ГЭР) [13]. Такие растворители представляют собой смеси, состоящие из доноров и акцепторов водородной связи, при смешивании которых образуются жидкости с более низкими температурами плавления, чем у исходных компонентов [14]. Преимущества ГЭР по сравнению с традиционными экстрагентами — это возможность приготовления в лаборатории, регулирование экстракционных свойств при изменении природы прекурсоров и их соотношения, низкие летучесть и токсичность [15, 16].

Повысить эффективность жидкостной микроэкстракции позволяет ее автоматизация на принципах проточных методов, в которых основной акцент сделан на замену ручных процедур автоматизируемыми операциями объединения и смешения потоков пробы, растворов реагентов и экстрагентов [17, 18].

Автоматизация пробоподготовки позволяет снизить трудозатраты и обеспечить высокую воспроизводимость результатов химического анализа. Предложено несколько вариантов автоматизированного анализа водных проб с применением гидрофобных ГЭР [19–21], однако для элементного анализа растительных масел разработан только один автоматизированный способ микроэкстракции в фазу ГЭР [22], который нашел применение для определения меди (катализатор окисления полиненасыщенных жирных кислот) в растительных маслах методом ААС.

В данной работе разработан автоматизированный способ жидкостной микроэкстракции свинца из растительных масел в фазу трехкомпонентного ГЭР на основе хлорида холина, молочной кислоты и воды. Он предполагает последовательное выполнение стадий массопереноса в фазу ГЭР и разделения фаз непосредственно в шприцевом насосе проточной системы. Определение свинца в экстрактах выполняли методом ААС с электротермической атомизацией (ЭТААС).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали следующие реактивы: пероксид водорода (30%), хлорид холина, винная, яблочная, лимонная, щавелевая и малоновая безводные кислоты, молочная (80%) и азотная (65%) кислоты, изопропиловый спирт, 2-этилгексонат свинца. Все реагенты имели квалификацию не ниже ч.д.а.

Стандартный раствор свинца в масле (0.1 г/кг) готовили путем растворения навески реагента

2-этилгексоната свинца в подсолнечном масле, раствор хранили при 4°C. Рабочие растворы свинца в подсолнечном масле готовили непосредственно перед экспериментом последовательным разбавлением стандартного раствора той же матрицей. Содержание свинца в подсолнечном масле предварительно определяли методом АЭС после микроволновой минерализации пробы.

Оливковое, подсолнечное и рапсовое масло приобретали в местном супермаркете (Санкт-Петербург, Россия). Все пробы хранили в оригинальной упаковке (пластиковые или стеклянные флаконы) в темном месте при комнатной температуре в течение трех месяцев.

Гидравлическая схема (рис. 1) автоматизации жидкостной микроэкстракции предполагала коммутацию следующих устройств: восьмифазового крана-переключателя (Sciware Systems, Испания); шприцевого насоса (Sciware Systems, Испания) со стеклянным шприцем емк. 5 мл, снабженным магнитной мешалкой (Sciware Systems, Испания) (длина 5 мм, диаметр 2 мм), помещенной внутрь шприца. Устройство магнитной мешалки подробно описано в работе [23]. Для коммутации устройств использовали трубки из политетрафторэтилена внутренним диаметром 0.8 мм.

Для определения концентрации свинца в экстрактах использовали атомно-абсорбционный спектрометр (Shimadzu, Япония) с дейтериевой коррекцией фона и системой распылителя с графитовой печью.

Атомно-эмиссионный спектрометр ICPE-9000 с индуктивно связанной плазмой (Shimadzu, Япония) использовали для определения свинца в маслах после их микроволнового разложения.

Минерализацию проб проводили в системе микроволнового разложения MDS-12 (Sineo, Китай). Динамическую вязкость экстрагентов измеряли с помощью вискозиметра Штабингера SVM 1001 (Anton Paar, Австрия). Для определения воды в ГЭР использовали кулонометрический титратор 831KF (Metrohm, Швейцария).

Для приготовления двухкомпонентных ГЭР хлорид холина, малоновой и карбоновой кислот смешивали в мольном соотношении 1:1 при перемешивании магнитной мешалкой при 100°C до получения однородных вязких жидкостей. Для приготовления трехкомпонентных ГЭР к двухкомпонентным растворителям добавляли воду (до 30%).

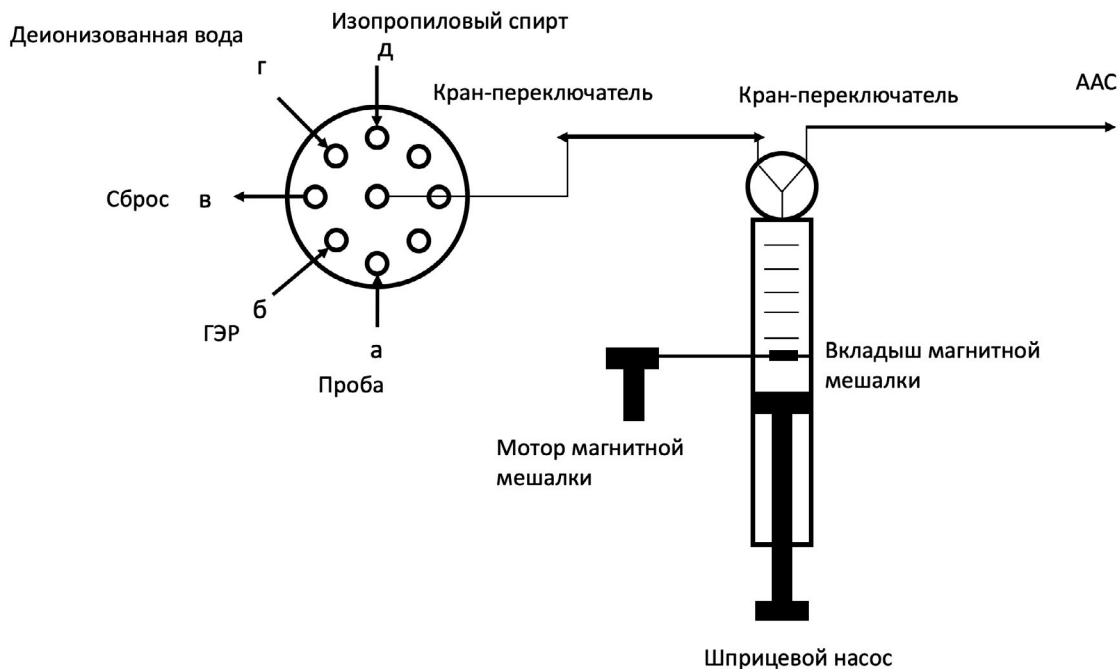


Рис. 1. Гидравлическая схема для автоматизации микроэкстракции свинца из растительных масел.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На предварительном этапе для выделения свинца из растительного масла в качестве “зеленых” экстрагентов изучали двухкомпонентные гидрофильные ГЭР на основе хлорида холина и карбоновых кислот (винной, яблочной, лимонной, щавелевой, малоновой). Холин-хлорид выступал в качестве акцептора водородных связей, а карбоновые кислоты – в качестве доноров водородных связей.

Выбор таких ГЭР связан с тем, что они не смешиваются с растительным маслом, а выбранные карбоновые кислоты образуют комплексные соединения с ионами металлов [24]. В предварительных экспериментах экстракцию выполняли вручную. Для этого в стеклянном флаконе смешивали 1 г раствора свинца в подсолнечном масле (100 мкг/кг) и 1 г ГЭР. Смесь нагревали до 50 °С для снижения вязкости пробы и экстрагента и перемешивали в течение 60 мин. с помощью магнитной мешалки.

Затем смесь центрифугировали в течение 10 мин. при 600×g, отбирали фазу экстракта, разбавляли ее в 10 раз деионизованной водой и анализировали раствор методом ААС.

Установили, что все изученные ГЭР обеспечивают удовлетворительное извлечение свинца из растительного масла, степень извлечения

превышает 90% (рис. 2). Однако приготовленные ГЭР представляют собой высоковязкие жидкости, которые невозможно отобрать в шприцевой насос проточной системы. Динамическая вязкость ГЭР, установленная при 20 °С с помощью вискозиметра Штабингера, находилась в диапазоне от 140 до 10 млн мПа·с.

Для снижения вязкости экстрагентов к двухкомпонентным ГЭР добавляли воду в диапазоне концентраций от 10 до 30%. Известно, что вода может выступать прекурсором трехкомпонентных ГЭР при ее содержании до 30% [25]. Более высокая концентрация воды может способствовать разрушению ГЭР.

Кроме того, готовили трехкомпонентный ГЭР на основе хлорида холина, молочной кислоты и воды. Исходная молочная кислота содержала 20% воды, поэтому двухкомпонентный ГЭР на ее основе не получали. Все трехкомпонентные ГЭР на основе хлорида холина, карбоновых кислот и воды тестировали для оценки возможности выделения свинца из растительного масла.

На основании полученных результатов (см. рис. 2) сделали вывод, что двухкомпонентные и трехкомпонентные ГЭР обеспечивают сопоставимую эффективность выделения свинца. При этом с увеличением концентрации воды

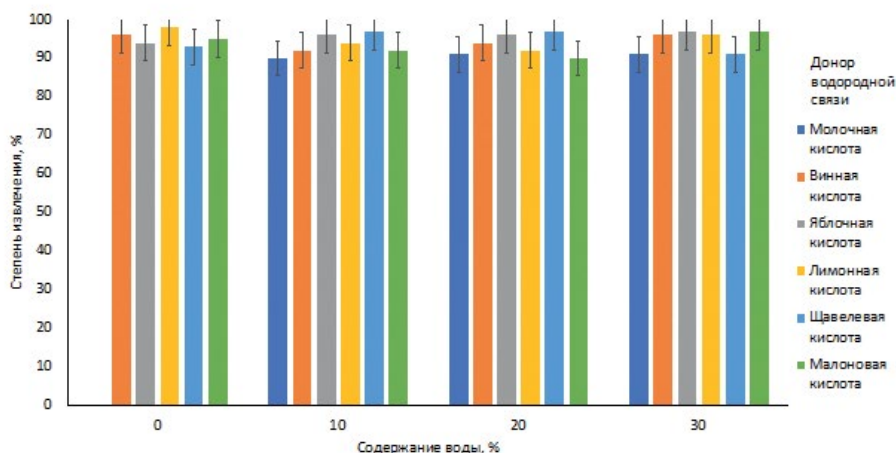


Рис. 2. Влияние состава ГЭР на степень выделения свинца из растительного масла (100 мкг/л Pb, объем пробы – 1 мл, объем ГЭР – 1 мл, время перемешивания фаз – 30 мин).

в трехкомпонентных ГЭР их вязкость значительно снижается (табл. 1).

Минимальные значения динамической вязкости получили в случае ГЭР на основе молочной, щавелевой и малоновой кислот. Однако ионы свинца с щавелевой и малоновой кислотами образуют осадки, поэтому в качестве донора водородной связи выбрали молочную кислоту, которая обеспечивает массоперенос ионов свинца за счет образования комплексов, растворимых в фазе ГЭР. При этом введение воды в ГЭР (30%) обеспечило существенное снижение вязкости экстрагента для его воспроизводимого отбора в шприцевой насос.

Соотношение объемов пробы и ГЭР влияет на степень извлечения свинца и коэффициент концентрирования. Изучали влияние объема экстрагента при фиксированном объеме пробы на указанные ранее параметры. Режим микроэкстракции оптимизировали в условиях автоматизации процесса. В шприцевой насос (см. рис. 1) через кран-переключатель отбирали 4 мл раствора свинца в подсолнечном масле (25 мкг/кг)

и различные объемы трехкомпонентного ГЭР (хлорид холина, молочная кислота и вода (30%)) в диапазоне от 100 до 500 мкл. Общий объем фаз ограничен номинальным объемом шприца (5 мл). Шприцевой насос оснащен вкладышем магнитной мешалки, который обеспечивал диспергирование ГЭР в фазе пробы при перемешивании (10 мин.).

После остановки перемешивающего устройства и разделения фаз экстракт направляли в полипропиленовую пробирку, разбавляли в 10 раз деионизованной водой и анализировали. С уменьшением объема фазы ГЭР до 100 мкл значение аналитического сигнала (абсорбция) увеличивалось (рис. 3). При объеме фазы ГЭР менее 100 мкл невозможно отобрать экстракт без захвата фазы пробы.

Поскольку масло и ГЭР являются вязкими жидкостями, процесс массопереноса может быть кинетически замедленным. Изучали влияние времени перемешивания фаз на эффективность массопереноса. Для этого раствор свинца в подсолнечном масле (4.0 мл, 25 мкг/кг) и ГЭР (100 мкл) перемешивали в шприце в течение 1–10 мин. Определили,

Таблица 1. Динамическая вязкость глубоких эвтектических растворителей (акцептор водородной связи – хлорид холина) ($n = 3$, $P = 0.95$).

Донор водородной связи	Динамическая вязкость при 25°C, мПа с			
	1% воды	10% воды	20% воды	30% воды
Молочная кислота	–	154±6	36.1±1.1	13.6±0.4
Щавелевая кислота	284±11	46±1	15.7±0.3	7.1±0.3
Малоновая кислота	2208±50	147±4	21.8±0.8	10.8±0.4
Яблочная кислота	19098±180	401±12	69±2	18.4±0.5
Винная кислота	4504994±13000	2436±60	158±4	29.1±1.2
Лимонная кислота	10099000±167000	8327±80	343±10	34.4±1.6

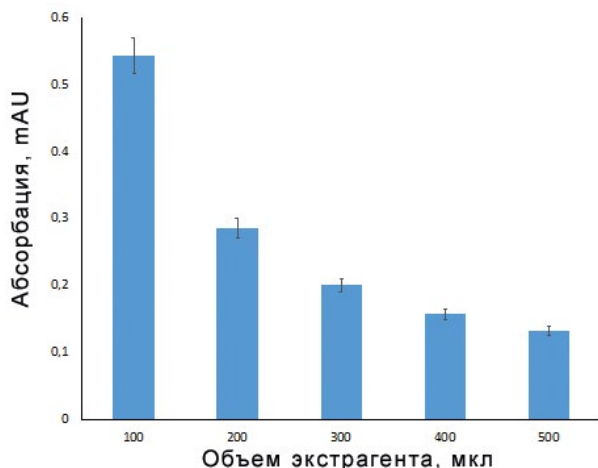


Рис. 3. Влияние объема трехкомпонентного ГЭР на основе хлорида холина, молочной кислоты и воды на абсорбцию (25 мкг/л Pb, объем пробы – 4 мл, время перемешивания фаз 10 мин.).

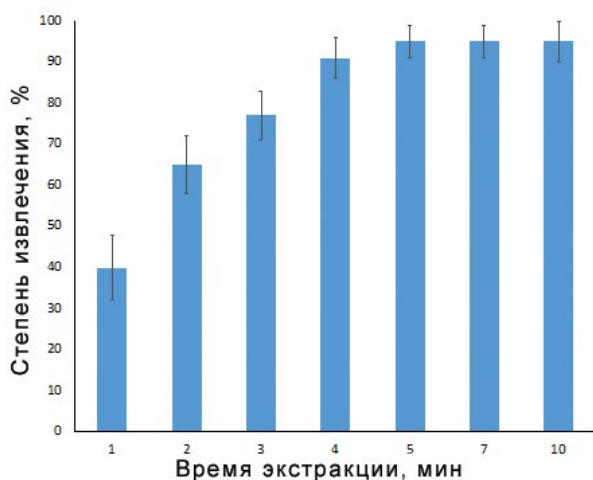


Рис. 4. Влияние времени перемешивания фаз в шприцевом насосе на степень выделения свинца из растительного масла (25 мкг/л Pb, объем пробы – 4 мл, объем ГЭР – 100 мкл).

что для установления равновесия в экстракционной системе требуется перемешивание фаз в течение 5 мин. (рис. 4).

Компоненты матрицы масла и сами прекурсоры ГЭР могут влиять на значение аналитического сигнала. Изучали их влияние на абсорбцию при определении свинца методом ЭТААС. Для этого в шприцевой насос отбирали 4 мл раствора свинца в подсолнечном масле (20 мкг/кг) и 100 мкл ГЭР. После микроэкстракции отбирали экстракт и разбавляли его деионизованной водой в 2–10 раз. Измеряли абсорбцию водного раствора ионов свинца и разбавленного экстракта,

в которых концентрации аналита были одинаковы. Оценивали смещение по формуле

$$\text{Смещение (\%)} = (\text{Абсорбция экстракта} / \text{Абсорбция стандартного раствора} - 1) \times 100.$$

Установили, что минимальное смещение (8%) наблюдается при пятикратном разбавлении экстракта и более. В этом случае для построения градуировочной кривой можно использовать стандартные водные растворы аналита. Таким образом, при соотношении фаз 100:4 000 (ГЭР-проба) степень извлечения свинца составила 95%, а коэффициент концентрирования с учетом пятикратного разбавления – 8.

Полученные результаты позволили предложить способ определения свинца в растительных маслах.

На первом этапе через кран-переключатель (положение *a*) в шприцевой насос отбирали 4 мл пробы со скоростью 2 мл/мин (см. рис. 1). После этого кран переключали в положение *b* и в шприцевой насос отбирали 100 мкл трехкомпонентного ГЭР (хлорид холина – молочная кислота – вода (30%)) со скоростью 1 мл/мин.

Затем для интенсификации экстракции двухфазную систему перемешивали с помощью вкладыша магнитной мешалки расположенного внутри шприца. Время диспергирования – 5 мин. Затем мешалку останавливали, и выдерживали 5 мин. для разделения фаз. Верхнюю фазу пробы сбрасывали через кран-переключатель (положение *b*), затем кран менял положение (*c*), и в шприцевой насос отбирали 400 мкл деионизованной воды для разбавления экстракта.

После перемешивания фаз в течение 10 с полученный раствор направляли на анализ. На последнем этапе в шприцевой насос отбирали 500 мкл изопропилового спирта (положение *d* крана-переключателя) для промывки.

Условия атомно-абсорбционного анализа: ток лампы – 4 мА, длина волны – 192.8 нм, ширина щели – 0.4 нм, объем пробы для анализа – 10 мкл.

Для построения градуировочной зависимости использовали стандартные водные растворы ионов свинца, приготовленные разбавлением стандартного образца раствора ионов свинца (ГСО 7877-2000, 1 г/л). Диапазон определяемых концентраций свинца в водной фазе составил от 8 до 160 мкг/л с коэффициентом детерминации 0.9992.

Уравнение градуировочной кривой: $A = 0.0054c + 0.0316$, где A – абсорбция, c – концентрация ионов свинца в водном растворе (мкг/л). Диапазон определяемых концентраций свинца

в масле составил от 1 до 20 мкг/кг (установлен с учетом соотношения фаз, степени извлечения, коэффициента разбавления и плотности масла). Пределы обнаружения (3σ) и определения (10σ) составили 0.3 и 1 мкг/кг соответственно. Способ позволяет определять свинец в растительных маслах ниже уровня допустимой концентрации (0.1 мг/кг).

Для оценки прецизионности рассчитывали относительное среднеквадратичное отклонение (ОСКО). Для этого выполняли анализ растительного масла с добавками свинца (1 и 20 мкг/кг). Значения ОСКО в условиях повторяемости составили 7 и 5% для концентраций аналита 1 и 20 мкг/кг соответственно. Значения ОСКО в условиях внутрилабораторной воспроизводимости – 9 и 7% для концентраций аналита 1 и 20 мкг/кг соответственно.

Правильность получаемых результатов подтверждали методом “введено–найдено”. Для этого определяли свинец в оливковом, подсолнечном и рапсовом масле до и после введения добавок 2-этилгексоната свинца. Во всех пробах масла содержание свинца было ниже предела обнаружения (табл. 2). Для всех проб установленное смещение не превышало 8%, что подтверждает отсутствие существенного мешающего влияния компонентов матрицы на извлечение и определение свинца методом ЭТААС.

Дополнительно анализировали пробы масла методом АЭС с индуктивно связанной плазмой с предварительной микроволновой

минерализацией проб. Для этого в соответствии с рекомендациями [24] 0.5 г пробы масла смешивали с 3 мл 65%-ной азотной кислоты и 2 мл 30%-ного пероксида водорода в тefлоновом сосуде для микроволнового разложения.

Через 30 мин. сосуды помещали в систему микроволновой минерализации и проводили разложение по следующей программе: подъем температуры до 130 °С в течение 5 мин.; выдерживание при 130 °С в течение 15 мин.; охлаждение до 80 °С в течение 10 мин. Полученные минерализаты нейтрализовали добавлением раствора аммиака (6 М), растворы переносили в мерные колбы емк. 25 мл и доводили до метки деионизованной водой для дальнейшего анализа.

Свинец в растворах определяли при следующих условиях: скорость потока пробы – 1.0 мл/мин, расход плазмообразующего газа (аргона) – 10.0 мл/мин, расход вспомогательного газа (аргона) – 0.2 мл/мин, расход аргона через небулайзер – 1 мл/мин, мощность высокочастотного генератора – 1.5 кВт. Для сравнения результатов, полученных методами ЭТААС и АЭС, использовали F - и t -критерии ($n = 5$). Полученные значения $F \leq 5.05$ (см. табл. 2) указывают на незначительное различие в величинах стандартных отклонений, а полученные значения $t \leq 2.78$ указывают на отсутствие статистически значимого различия между полученными результатами.

Таблица 2. Результаты определения свинца в растительных маслах ($n = 5$, $P = 0.95$, $F = 5.05$, $t = 2.78$)

Проба	Введено, мкг/кг	Найдено, мкг/кг		F -тест	t -тест	Смещение, %
		ААС	АЭС			
Подсолнечное масло	0	<0.3	<0.1	–	–	–
	1	0.92±0.02	0.93±0.02	2.34	1.43	8
	10	10.8±0.4	11.4±0.4	2.45	1.56	8
Рапсовое масло	0	<0.3	<0.1	–	–	–
	1	1.01±0.03	1.02±0.02	2.46	1.33	1
	10	9.7±0.3	9.9±0.4	3.45	0.97	3
Оливковое масло	0	<0.3	<0.1	–	–	–
	1	1.02±0.02	1.04±0.03	3.47	1.22	2
	10	10.4±0.4	9.8±0.3	4.21	1.45	4

* * *

Для определения свинца в растительных маслах методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией разработан автоматизированный способ жидкостной микроэкстракции, основанный на выделении аналита в трехкомпонентный глубокий эвтектический растворитель на основе хлорида холина, молочной кислоты и воды.

Молочная кислота в составе экстрагента выступает в качестве хелатирующего агента для реакционной микроэкстракции. Вода в составе экстрагента позволяет снизить его вязкость для реализации автоматизированной микроэкстракции на принципах проточного метода.

Установлены основные закономерности массопереноса свинца из растительного масла в трехкомпонентный глубокий эвтектический растворитель. Способ позволил исключить ручные манипуляции при пробоподготовке и стадию центрифугирования при выполнении микроэкстракции.

Авторы выражают благодарность Российскому научному фонду (проект № 22-73-10039, <https://rscf.ru/project/22-73-10039/>) за финансовую поддержку. Исследования выполнены на оборудовании научного парка СПбГУ (Центр методов анализа состава веществ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shah N.S., Soylyak M.* Advanced methodologies for trace elements in edible oil samples: A review // *Crit. Rev. Anal. Chem.* 2022. V. 52. № 7 P. 1572. <https://doi.org/10.1080/10408347.2021.1895710>
2. ГОСТ 26932-86. Государственный стандарт Российской Федерации. Сырье и продукты пищевые. Методы определения свинца. <https://docs.cntd.ru/document/1200021129>
3. *Mdluli N.S., Nomngongo P.N., Mketi N.* A critical review on application of extraction methods prior to spectrometric determination of trace-metals in oily matrices // *Crit. Rev. Anal. Chem.* 2022. V. 52. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1080/10408347.2020.1781591>
4. *Dadfarnia S., Salmanzadeh A.M., Shabani A.M.H.* A novel separation/preconcentration system based on solidification of floating organic drop microextraction for determination of lead by graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Anal. Chim. Acta.* 2008. V. 623. № 2. P. 163. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2008.06.033>
5. *López-García I., Vicente-Martínez Y., Hernández-Córdoba M.* Determination of cadmium and lead in edible oils by electrothermal atomic absorption spectrometry after reverse dispersive liquid-liquid microextraction // *Talanta.* 2014. V. 124. P. 106. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.02.011>
6. *Yao L., Liu H., Wang X., Xu W., Zhu Y., Wang H., Pang L., Lin C.* Ultrasound-assisted surfactant-enhanced emulsification microextraction using a magnetic ionic liquid coupled with micro-solid phase extraction for the determination of cadmium and lead in edible vegetable oils // *Food Chem.* 2018. V. 256. P. 212. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.02.132>
7. *Gunduz S., Akman S.* Investigation of trace element contents in edible oils sold in Turkey using microemulsion and emulsion procedures by graphite furnace atomic absorption spectrophotometry // *L.W.T.* 2015. V. 64. № 2. P. 1329. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2015.07.032>
8. *Karadjova I., Zachariadis G., Boskou G., Stratis J.* Electrothermal atomic absorption spectrometric determination of aluminium, cadmium, chromium, copper, iron, manganese, nickel and lead in olive oil // *J. Anal. At. Spectrom.* 1998. V. 13. № 3. P. 201. <https://doi.org/10.1039/a707256b>
9. *Hsu W.H., Jiang S.J., Sahayam A.C.* Determination of Cu, As, Hg and Pb in vegetable oils by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry with palladium nanoparticles as modifier // *Talanta.* 2013. V. 117. P. 268. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.09.013>
10. *Abbasi S., Allahyari M., Taherimaslak Z., Nematollahi D., Abbasi F.* New determination of lead in edible oil and water samples by high selective adsorptive stripping voltammetry with SPADNS // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2009. V. 4. № 4. P. 602.
11. *Dugo G., La Pera L., La Torre G. L., Giuffrida D.* Determination of Cd(II), Cu(II), Pb(II), and Zn(II) content in commercial vegetable oils using derivative potentiometric stripping analysis // *Food Chem.* 2004. V. 87. №4. P. 639. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2003.12.035>
12. *Ansari R., Kazi T.G., Jamali M.K., Arain M.B., Wagan M.D., Jalbani N., Afridi H.I., Shah A.Q.* Variation in accumulation of heavy metals in different varieties of sunflower seed oil with the aid of multivariate technique // *Food Chem.* 2009. V. 115. № 1. P. 318. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.11.051>
13. *Shishov A., Gorbunov A., Baranovskii E., Bulatov A.* Microextraction of sulfonamides from chicken meat samples in three-component deep eutectic solvent // *Microchem. J.* 2020. V. 158. Article 105274. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105274>
14. *Pochivalov A., Cherkashina K., Shishov A., Bulatov A.* Microextraction of sulfonamides from milk samples based on hydrophobic deep eutectic solvent formation by pH adjusting // *J. Mol. Liq.* 2021. V. 339.

- Article 116827.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116827>
15. *Milevskii N.A., Zinov'eva I.V., Zakhodyaeva Y.A., Voshkin A.A.* Separation of Li(I), Co(II), Ni(II), Mn(II), and Fe(III) from hydrochloric acid solution using a menthol-based hydrophobic deep eutectic solvent // *Hydrometallurgy*. 2022. V. 207. Article 105777. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105777>
 16. *Tsvetov N., Paukshta O., Fokina N., Volodina N., Satarov A.* Application of natural deep eutectic solvents for extraction of bioactive components from *Rhodiola Rosea* (L.) // *Molecules*. 2023. V. 28. № 2. Article 912. <https://doi.org/10.3390/molecules28020912>
 17. *Vakh K.S., Timofeeva I.I., Bulatov A.V.* Автоматизация микроэкстракционного концентрирования на принципах циклического инъекционного анализа // *Журн. аналит. химии*. 2019. Т. 74. № 11. С. 846. (*Vakh K.S., Timofeeva I.I., Bulatov A.V.* Automation of microextraction preconcentration methods based on stepwise injection analysis // *J. Anal. Chem.* 2019. V. 74. № 11. P. 1127. <https://doi.org/10.1134/S106193481911011X>)
 18. *Цизин Г.И., Статкус М.А., Золотов Ю.А.* Сорбционное и экстракционное концентрирование микрокомпонентов в проточных системах анализа // *Журн. аналит. химии*. 2015. Т. 70. № 11. С. 1123.
 19. *Yildirim S., Cocovi-Solberg D.J., Uslu B., Solich P., Horstkotte B.* Lab-in-syringe automation of deep eutectic solvent-based direct immersion single drop microextraction coupled online to high-performance liquid chromatography for the determination of fluoroquinolones // *Talanta*. 2022. V. 246. Article 123476. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2022.123476>
 20. *Shishov A., Pochivalov A., Dubrovsky I., Bulatov A.* Deep eutectic solvents with low viscosity for automation of liquid-phase microextraction based on lab-in-syringe system: Separation of Sudan dyes // *Talanta*. 2023. V. 255. Article 124243. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2022.124243>
 21. *Shakirova F., Shishov A., Bulatov A.* Automated liquid-liquid microextraction and determination of sulfonamides in urine samples based on schiff bases formation in natural deep eutectic solvent media // *Talanta*. 2021. V. 234. Article 122660. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.122660>
 22. *Shishov A., Gurev I., Bulatov A.* Automated reversed-phase liquid-liquid microextraction based on deep eutectic solvent for the determination of copper as vegetable oil oxidation catalyst // *J. Food Compos. Anal.* 2023. V. 119. Article 105247. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2023.105247>
 23. *Horstkotte B., Suárez R., Solich P., Cerdà V.* In-syringe-stirring: A novel approach for magnetic stirring-assisted dispersive liquid-liquid microextraction // *Anal. Chim. Acta*. 2013. V. 788. P. 52. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2013.05.049>
 24. *Shishov A., Savinov S., Volodina N., Gurev I., Bulatov A.* Deep eutectic solvent-based extraction of metals from oil samples for elemental analysis by ICP-OES // *Microchem. J.* 2022. V. 179. Article. 107456. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2022.107456>
 25. *Vilková M., Płotka-Wasyłka J., Andruch V.* The role of water in deep eutectic solvent-base extraction // *J. Mol. Liq.* 2020. V. 304. Article 112747. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112747>