Методы и объекты химического анализа, 2009, т. 4, № 1, С. 67–72.

Определение 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты в водных объектах окружающей среды

В. А. Халаф, В. О. Турчин, В. Н. Зайцев

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, химический факультет
ул. Владимирская, 62, 01033 Киев, Украина; e-mail: khalaf@univ.kiev.ua

Поступила: 21 декабря 2008 / Принята к опубликованию: 22 июня 2009

Изучена возможность применения нового метода твердофазной экстракции (ТФЭ) для концентрирования 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (2,4-Д) из водных объектов окружающей среды с последующим разделением и определением методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с УФ-детектированием. Как адсорбент для ТФЭ предложен кремнезем с привитыми группами полиоксиэтилированного изооктилфенола (SiO_2-ТХ). Установлено, что в оптимальных условиях извлечения 2,4-Д на SiO_2-ТХ (pH = 8,8; v = 1,5 мл/мин; мольному избытку цетилтриметиламмоний бромида к 2,4-Д 200:1) и коэффициенте концентрирования 50, предел обнаружения 2,4-Д составляет 0,07 мкг/мл (0,33 мкмоль/л) в линейном диапазоне от 0,09 до 0,20 мкг/мл (от 0,45 до 0,91 мкмоль/л).

***Khalaf V.A., Turchin V.O., Zaitsev V.N. Determination of 2,4 dichlorophenoxy acetic acid in aqueous environmental samples** – The present study describes the application of new solid phase extraction (SPE) techniques for the preconcentration of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) in the aqueous environment with following separation and quantification by high performance liquid chromatography with an ultraviolet detector. Silica with immobilized polyoxyethylated isooctylphenol (SiO_2-TX) was used as an adsorbent for SPE of chlorophenoxy acid pesticides. Under optimum recovery conditions of 2,4-D (pH = 8,8; v = 1,5 ml/min; molar excess of cetyltrimethylammonium bromide to 2,4-D is 200:1) and concentration factor 50 the detection limit of 2,4-D was 0,07 g/mL (0,33 μmol/L) with linear concentration range from 0,09 to 0,20 g/mL (from 0,45 to 0,91 μmol/L).*

Ключевые слова: *2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота (2,4-Д), гербициды, ВЭЖХ, ТФЭ, кремнезем*
Keywords: *4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D), herbicide, HPLC, SPE, silica*

Гербициды на основе хлорфеноксиалканкарбоновых кислот (ФКК) интенсивно применяются при уничтожении сорняков. В связи с их токсичностью [1, 2], зависящей от химического строения гербицида, Европейское Сообщество установило указания по ограничению их использования, а также по контролю их максимальных остаточных концентраций в объектах окружающей среды [3]. Так, предельно допустимая концентрация (ПДК) 2,4-Д в питьевой воде составляет 0,03 мг/л, а в природной – 1 мг/л.

Среди гербицидов этой группы широко и систематически применяется препарат в виде натриевой и аммонийной солей, а также бутиловый эфир 2,4-Д. На сегодня разработано множество методик определения 2,4-Д (табл. 1). Использование хроматографических [4], иммуноферментных [5, 6], термогравиметрических [7], спектроскопических [8] или электрохимических [9] методов определения этого гербицида дает возможность определять его с высокой точностью и воспроизводимостью. Однако, в анализе объектов окружающей среды, распространение получили лишь хроматографические методы, обеспечивающие достаточную селективность [4]. Наиболее перспективным считается метод ВЭЖХ, который, в сочетании с масс-селективным детектором, позволяет получить надежные качественные и количественные данные при достаточной чувствительности. Однако, стоимость таких анализов и недоступность оборудования не позволяет надеяться на широкое использование метода в повседневной практике [10]. Альтернативными методами выступают ВЭЖХ с УФ-детектированием и газовая хроматография. Проведение определения методом газовой хроматографии требует дериватизации пестицида, что ведет к существенному усложнению анализа и возможному загрязнению пробы [11], а предел определения методом ВЭЖХ с УФ-детектированием недостаточен для достижения результатов на уровне ПДК. Поэтому, актуальной остается проблема пробоподготовки образца перед стадией ВЭЖХ, которая обеспечит очистку пестицида и его выделение из пробы в виде, пригодном для ее непосредственного

© В.А. Халаф, В.О. Турчин, В.Н. Зайцев

Таблица 1. Методики определения 2,4-Д в природных и питьевых водах.

Сорбент	Условия концентрирования					Метод анализа, условия определения	Диапазон линейности / Предел обнаружения (мг/л)	Литература
	m, г	V, мл	pH	ν, мл/мин	$V_{элюента}$, мл			
N-Винилимидазол-дивинилбензен $d_{частиц}$ = 32–50 мкм	0,2	100	3,0	3,0	CH_3OH, 10,0	ВЭЖХ/УФ (230 нм)	0,25–40,0 / –	[24]
Полидивинилбензен-ко-N-виниппирролидон	0,06	500	3,0	5-10	$CH_3COOC_2H_5$, 3,0	ВЭЖХ/ДМД (210-350 нм)	$(0,1–1,0)\cdot10^{-3}$ / –	[25]
Полиакриловые и полидиметилсилокса-новые волокна $d_{частиц}$ = 85, 100 мкм	–	1,2	–	–	–	ГХ/МС	$(0,5–10,0)\cdot10^{-3}$ / $1,0\cdot10^{-3}$	[26]
Функционализирован-ный N-винилпирролидон	0,06	500–2000	2,0	30,0	$CH_3COOC_2H_5$, 3,0	ГХ/МС	$(0,03–1,00)\cdot10^{-3}$ / $6,0\cdot10^{-3}$	[27]
RP-C_{18}	6 мл	500	2,4	15,0	CH_3OH	ГХ/ЭЗД или МС	$(0,02–2,00)\cdot10^{-3}$ / –	[28]
Патроны Диапак C_{16}	–	1000	2,0	15,0	CH_3OH, 4,0	КЭЭ/УФ	– / 0,0005	[29]
Графитированный углерод	–	500	2,0–3,0	10,0–20,0	$CH_2Cl_2CH_3OH$ (9:1), 7,0	ГХ/МС	– / $(0,1–0,2)\cdot10^{-3}$	[10]

введения в инжектор хроматографа, а также концентрирование, достаточное для определения пестицида доступными детекторами средней чувствительности (например, УФ) [12]. Как методы пробоподготовки в анализе 2,4-Д используются: сверхкритическая флюидная экстракция [13] и микроволновая экстракция растворителем [14]. Однако, широкое распространение получил только метод ТФЭ. Этот метод прост и подтвердил свою эффективность для концентрирования 2,4-Д перед его хроматографическим определением [16]. Для концентрирования 2,4-Д методом ТФЭ описано применение полимерных материалов (тенакс, порапаки, хромосорбы, амберлиты, полиметакрилаты (ХАД) [17]); материалов на основе углерода (активированные угли, инертные и модифицированные сажи, карбопаки А, В, С и карбохром [18]); органополимерных композитов (глины, сепиолиты [19], кремнеземы, модифицированные октадецильными (SiO_2-C_{18}) или октильными группами [20]). Приведенные типы материалов относятся к адсорбентам межгруппового типа: на них проходит концентрирование не только определенной группы аналитов, но и нежелательных классов соединений, так как механизм их действия неселективен [21]. Получение новых адсорбентов с внутри-групповой селективностью для ТФЭ гербицидов, а также усовершенствование и упрощение длительных и многоступенчатых этапов пробоподготовки, является одной из актуальных задач аналитиков [22].

Известно, что гербициды на основе ФКК содержат ионогенные группы средней полярности, способные к диссоциации в водных растворах при pH ≥ 7. В таких условиях ФКК образуют ионные ассоциаты (ИА) с катионными поверхностно-активными вещест-

вами (КПАВ). Ранее нами было показано [23], что применение КПАВ значительно усиливает сродство 2,4-Д с неподвижной фазой – кремнезема с привитыми бифункциональными группами полиоксиэтилированного изооктилфенола и диола (SiO_2-ТХ), в то время как сам 2,4-Д практически не извлекается на SiO_2-ТХ в изученном интервале pH 2–9.

Целью этой работы являлась разработка сорбционно-хроматографической методики определения 2,4-Д в водных средах, исследование влияния сопутствующих веществ неорганической природы на извлечение кислоты предложенным адсорбентом, а также апробация методики на реальных водных объектах окружающей среды.

Экспериментальная часть

Адсорбент для ТФЭ. Синтез SiO_2-ТХ проводили по методике [23]. Как носитель использовали Силохром С-120 (Ставрополь) с удельной площадью поверхности 120 $м^2/г$. Согласно данным работы [23] поверхность SiO_2-ТХ является бифункциональной и содержит гидрофильные (250 мкмоль/г полиоксиэтильных и диольных) и гидрофобные (25 мкмоль/г изооктилфенольных) группы.

Реагенты. Этиловый спирт (х. ч.), диэтиловый эфир (х. ч.), ацетонитрил для ВЭЖХ фирмы Merck использовали без дополнительной очистки.

Исходные растворы 0,1 М Na_2CO_3 (х. ч.), 0,1 М NaOH (х. ч), $1\cdot10^{-3}$ М цетилтриметиламмоний бромида ЦТМАБ (чистота 99,0%), неорганические соли квалификации х. ч. (NaCl, $CaCl_2$, $Na_2HPO_4\cdot12H_2O$, Na_2SO_4, $Zn(NO_3)_2\cdot5H_2O$, $Cu(NO_3)_2\cdot5H_2O$) готовили путем растворения их точных навесок в дистиллированной воде. Раствор 0,1 М HCl готовили из фиксанала [30].

Стандартный (100 мкг/мл) раствор 2,4-Д готовили по точной навеске препарата фирмы Dow Elanco (чистота 99,5%) в ацетонитриле и хранили в холодильнике при температуре 4–8°С. Растворы требуемой концентрации готовили путем разбавления стандартного в день проведения анализа.

Необходимую кислотность (pH) проб создавали с помощью растворов NaOH, Na_2CO_3, HCl и контролировали на иономере И-160 М. Раствор, содержащий ионный ассоциат 2,4-Д с КПАВ, прокачивали через колонку заполненную сорбентом с помощью перистальтического насоса. Для приготовления всех водных растворов использовали дистиллированную воду, очищенную по методике [31].

Используемые условия ТФЭ.

Патрон для ТФЭ готовили путем заполнения стандартного пластикового картриджа (d = 10 мм) водной суспензией SiO_2-ТХ (m = 0,2 г). Сорбент кондиционировали 1 мл ацетонитрила, 1 мл этилового спирта, 5 мл этилового спирт: дистиллированной воды (1:1), 20 мл дистиллированной воды.

Степень извлечения 2,4-Д на SiO_2-ТХ из реальных водных матриц изучали в статическом и динамическом режимах. Для этого 1 мл ацетонитрильного раствора, содержащего 5, 10 или 20 мкг 2,4-Д упаривали досуха в токе воздуха в течение 2 мин. Затем последовательно прибавляли 20 мл $9{,}0\cdot10^{-4}$ М раствора ЦТМАБ, 30 мл исследованной воды и несколько капель раствора Na_2CO_3 до pH 8,8. Приготовленные растворы пропускали со скоростью 1,5 мл/мин через колонку, наполненную SiO_2-ТХ (m = 0,2 г, d = 10 мм, h = 10 мм) или механически перемешивали с такой же навеской SiO_2-ТХ в течение 80 минут. Твердую фазу отделяли фильтрованием (при проведении эксперимента в статике) через обеззоленный фильтр "желтая лента", промывали водой, сушили при 40°С. Адсорбированный 2,4-Д элюировали ацетонитрилом, отбирая порции по 1 мл, и определяли его содержание методом ВЭЖХ.

Изучение селективности извлечения 2,4-Д на SiO_2-ТХ проводили в динамических условиях, аналогичных описанным в разделе „Используемые условия ТФЭ" только с добавкой известного количества сопутствующего вещества.

Во всех случаях полученный элюат фильтровали через мембранный фильтр (пористость 0,45 мкм, d = 25мм) и определяли в нем содержание 2,4-Д методом ВЭЖХ.

Распределение 2,4-Д между сорбентом и раствором рассчитывали или по содержанию 2,4-Д в ацетонитрильном элюате, или и по его остаточному количеству в воде после ТФЭ по методике [32].

Аппаратура. Хроматографическое определение 2,4-Д выполняли на жидкостном хроматографе Shimadzu SPD – 6A с УФ детектором (№ 28A7224LP). Условия хроматографирования: колонка заполнена обращенно-фазовым сорбентом Kromasil C_{18} (150×3,2 мм, размер частиц 5 мкм); температура термостата колонки 35°С; подвижная фаза (ПФ) ацетонитрил-вода-уксусная кислота в объемном соотношении 40:59,5:0,5; скорость потока ПФ 1,3 мл/мин; λ = 220 нм. 2,4-Д определяли методом внешнего стандарта, в качестве которого использовали стандартный раствор того же вещества.

Результаты и их обсуждение

Исходя из строения ФКК мы предположили, что добавление к пестицидам этого класса раствора катионного поверхностно-активного вещества может

привести к образованию ИА (рис. 1), что обеспечит их гидрофобность, достаточную для внутригрупповой избирательной экстракции на SiO_2-ТХ. Действительно, проведенные нами ранее исследования [33] показали, что один представитель ФКК – 2,4-Д эффективно извлекается из водных растворов на SiO_2-ТХ в виде ионного ассоциата с ЦТМАБ, тогда как сама кислота не адсорбируется. Было показано, что в динамических условиях аналитически значимая адсорбция ИА наблюдается на колонке заполненной SiO_2-ТХ в интервале pH 8–10 и скорости потока 1–1,5 мл/мин при 200-кратном мольном избытке ПАВ (цетилтриметиламмония) по отношению к пестициду. Было найдено, что оптимальное время контакта фаз в статических условиях составляет 60–80 мин [33].

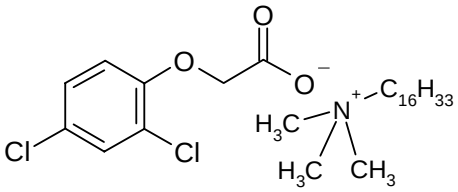

Рис. 1. Схема образования ионного ассоциата 2,4-Д с ЦТМАБ.

В данной работе в оптимальных условиях извлечения ИА исследовано влияние катионного состава воды на степень его извлечения. Результаты приведены на рис. 2. Исследуемые соли (хлориды или нитраты) вводились в раствор 2,4-Д в количествах, примерно соответствующих 10-, 10^2- и 10^3-кратным мольным избыткам по отношению к середине выбранного диапазона концентраций 2,4-Д (0,4 мкг/мл). Как видно из рис. 2, эффективность извлечения ИА 2,4-Д на SiO_2-ТХ не снижается в присутствии 10-кратного избытка мешающего катиона. При 10^2 и 10^3-кратных избытках хлоридов кальция или натрия, степень извлечения ИА уменьшается на 10–20%. В присутствии солей меди и цинка извлечение ИА уменьшается существенно: при 100-кратном избытке примеси извлечение падает до 50%, рис. 2. Однако, такой высокий уровень содержания солей Cu^{2+} и Zn^{2+} (0,2–2,0 ммоль/л) редко встречается в реальных объектах.

Для изучения влияния анионного состава среды на правильность определения 2,4-Д были приготовленные модельные растворы на основе солей натрия с различными противоионами. Влияние состава таких растворов на эффективность извлечения ИА 2,4-Д на SiO_2-ТХ, представлены на рис. 2. Как видно из рис. 2, природа аниона в значительно меньшей

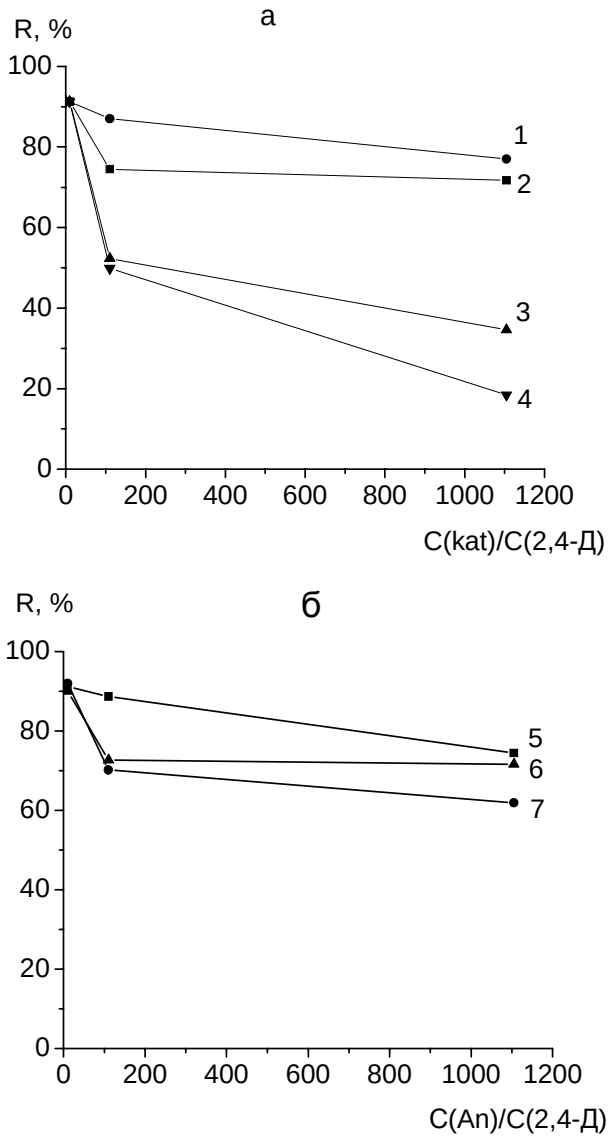

Рис. 2. Зависимость степени извлечения 2,4-Д (R, %) от молярных соотношения концентраций катиона (а) или аниона (б) к 2,4-Д. Колонка с h = 10 мм и d = 10 мм, m(SiO_2-ТХ) = 0,2 г, m(2,4-Д) = 20,0 мкг, V(раствора) = 50,0 мл, pH = 8,80, V(элюата) = 1,0 мл, *u* = 1,5 мл/мин. 1 – Ca^{2+}, 2 – Na^+, 3 – Zn^{2+}, 4 - Cu^{2+}, 5 – Cl^-, 6 – HPO_4^{2-}, 7 – SO_4^{2-}.

степени влияет на эффективность извлечения ИА 2,4-Д, чем природа катиона и ионная сила раствора: при 100-кратных избытках мешающих компонентов степень извлечения уменьшается лишь на 10–20%. По силе влияния на степень извлечения аналита, анионы располагаются в следующей последовательности: $Cl^- < HPO_4^{2-} < SO_4^{2-}$.

Чтобы определить применимость SiO_2-ТХ для селективного концентрирования следовых количеств 2,4-Д из сложных водных матриц, в качестве объектов были изучены разнообразные природные воды: озера с ключевой и застоявшейся водой, вода из

канала, проточная питьевая вода, а также модельные растворы на их основе. Уровень содержания целевого компонента в пробе с добавкой находился в пределах рабочего диапазона определяемых содержаний. Количественное содержание добавки выбирали близким к значению ПДК нормируемого компонента в объектах данного типа. В соответствии с этим, в анализируемых образцах количество введенной кислоты, составляло 0,1, 0,2 или 0,4 мкг/мл. Для минимизации объема элюента используемого для десорбции аналита, выделение и концентрирования пестицида поводили на минимальных количествах SiO_2-ТХ, путем механического перемешивания раствора с адсорбентом (статические условия анализа) или пропуская его через адсорбционный патрон, заполненный SiO_2-ТХ). В таких условиях коэффициенты концентрирования достигали 50. В табл. 2 приведены результаты определения содержания 2,4-Д в природных объектах и модельных растворах на их основе. Как видно из таблицы, найденное содержание 2,4-Д хорошо согласуется с введенным для всех выбранных объектов. Результаты определения микроколичеств 2,4-Д в динамическом и в статическом режимах сорбции хорошо согласуются между собой. Для некоторых объектов природного происхождения наблюдается занижение найденных значений, что может быть связано с матричным эффектом растворенных веществ неорганической и органической природы, выявленным выше.

Для проверки надежности результатов анализа 2,4-Д полученных с использованием предлагаемого в работе подхода их сопоставляли с результатами определения этого пестицида по известной методике с экстракцией пестицида диэтиловым эфиром [32]. При этом соблюдали равенство абсолютных коэффициентов концентрирования (K = 50). Сравнение проводили для проточной питьевой воды. Приведенные в табл. 2 данные свидетельствуют о преимуществах предложенной методики: найденные значения ближе к введенным и характеризуются лучшей воспроизводимостью (относительное стандартное отклонение варьируется от 0,01 до 0,05).

Таблица 2. Результаты определения 2,4-Д в природных, питьевой и дистиллированной водах. (p = 0,05; n = 3)

Тип воды	$C_{2,4\text{-Д}}$, мкг		S_r
	Введено	Найдено	
Модельный раствор	0	Не найдено	–
	5,0	4,6±0,3	0,03
	10,0	9,6±0,5	0,02
	20,0	19±1	0,03
Проточная питьевая вода	0	Не найдено	–
	5,0	4,4±0,5	0,04
	10,0	9,5±0,8	0,03
	20,0	19±2	0,03
Проточная питьевая вода*	0	Не найдено	–
	20,0	16±2	0,05
Канал, Скадовский регион, Украина	0	Не найдено	–
	5,0	4,5±0,6	0,05
	10,0	9±1	0,05
	20,0	19±1	0,02
Озеро с застояв шейся водой, Голосеевский район, Киев, Украина	0	Не найдено	–
	5,0	4,4±0,4	0,04
	10,0	9,2±0,3	0,02
	20,0	18,4±0,8	0,01
Озеро Романково-Безрадичи**	0	Не найдено	–
	5,0	4,8±0,3	0,03
	10,0	9,7±0,5	0,02
	20,0	19,5±0,4	0,01

Примечания: * – определение по методу [32]; ** – статический режим; m(SiO_2-ТХ) = 0,2 г; колонка: h = 10 мм, d = 10 мм; $V_{раствора}$ = 50 мл; V(CH_3CN) = 1 мл; υ = 1,5 мл/мин (динамический режим); t = 80 мин (статический режим); $C_{ЦТМАВ}$ = $3{,}6\cdot10^{-4}$ М.

Выводы

Показана возможность твердофазного концентрирования 2,4-Д и последующего его определения в ацетонитрильном элюате методом ВЭЖХ. Показано, что извлечению 2,4-Д в виде его ионного ассоциата с КПАВ в концентрации 0,4 мкг/мл не мешают 10-кратные избытки ионов Zn^{2+}, Cu^{2+} и 100-кратные избытки ионов Ca^{2+}, Na^+, Cl^-, HPO_4^{2-} и SO_4^{2-}. Степень влияния катионов возрастает в следующей последовательности: $Ca^{2+} < Na^+ < Zn^{2+} < Cu^{2+}$, анионов $Cl^- < < HPO_4^{2-} < SO_4^{2-}$. Предложенная схема концентрирования может быть использована для извлечения и определения 2,4-Д в природных водах на уровне ПДК. Предел обнаружения, рассчитанный по критерию сигнал/шум = 3, составляет 0,07 мкг/мл ($0{,}33\cdot10^{-6}$ М), в диапазоне линейности концентраций от 0,09 до 0,20 мкг/мл (от $0{,}45\cdot10^{-6}$ до $0{,}91\cdot10^{-6}$ М).

Литература

1. *Patnaik P., Khoury J.N.* Determination of acid herbicides in water by GC-MS: a modified method using single extraction and methanol esterification // American Laboratory. – 2005. – P. 12–14.
2. *Мельников Н.Н. , Волков А.И., Короткова О.А.* Пестициды и окружающая среда. – М.: Химия, 1977. – 240 с.
3. *Rosales-Conrado N., Leo n-Gomzalez M.E., Pe rez-Arriba L.V., Polo-Di ez L.M.* Multiresidue determination of chlorophenoxy acid

herbicides in human urine samples by use of solid-phase extraction and capillary LC-UV detection // Anal. Bioanal. Chem. – 2008. – 390 № 2. – P. 759–768.
4. *Rosales-Cornado N., Leon-Gomzalez M.E., Perez-Arribas L.V., Polo-Di ez L.M.* Determination of chlorophenoxy acid herbicides and their esters in soil by capillary high performance liquid chromatography with ultraviolet detection, using large volume injection and temperature gradient // Anal. Chim. Acta. – 2002. – 470. – P. 147–154.
5. *Морозова В.С., Левашова А.И., Еремин С.А.* Определение пестицидов методом иммуноферментного анализа // Журн. аналит. химии. – 2005. – 60, № 3. – С. 230–246.
6. *Weller M.G., Schuetz A.J., Winklmair M., Niessner R.* Highly parallel affinity sensor for the detection of environmental contaminants in water // Anal. Chim. Acta. – 1999. – 393. – P. 29–41.
7. *Akcey G., Akcey M., Yurbakoc K.* Removal of 2.4-dichlorophenoxyacetic acid from aqeous solutions by partially characterized organophilic sepiolite: thermodynamic and kinetic calculations // J. Colloid Interface Sci. – 2005. – 281. – P. 27–32.
8. *Keith W. Goyne, Chorover J., Zimmerman Andrew R.* Influence of mezoporosity on the sorption of 2.4-dichlorophenoxyacetic acid onto alumina and silica // J. Colloid and Interface Sci. – 2004. – 272. – P. 299–306.
9. *Maleki N., Safavi A., Shahbaazi H.R.* Electrochemical determination of 2,4-D at a mercury electrode // Anal. Chim. Acta. – 2005. – 530. – P. 69–74.
10. *Ding W.-H., Liu C.-H., Yeh S.-P.* Analysis of chlorophenoxy acid herbicides in water by large-volume on-line derivatization and gas chromatography-mass spectrometry // J. Chromatogr. A. – 2000. – 896. – P. 111–116.
11. *Wintersteiger R., Goger B., Krautgartner H.* Quantitation of chlorophenoxy acid herbicides by high-performance liquid chromatography with coulometric detection // J. Chromatogr. A. – 1999. – 846. – P. 349–357.
12. *Angelina L.S. Pena, Irene M., Silveira N.* Determination of chlorophenoxy herbicides in waters by capillary gas chromatography with ion trap detection // J. Chromatogr. A. – 1997. – 758. – P. 324–331.
13. *Anastsssiades M., Schwack W.* Analysis of carbendazim, benomyl, thiophanate methyl and 2.4-dichlorophenoxyacetic acid in fruits and vegetables after supercritical fluid extraction // J. Chromatogr. A. – 1998. – 825. – P. 45–54.
14. *Кубракова И.В., Мясоедова Г.В., Еремин С.А., Плетнев И.В., Моходоева О.Б., Морозова В.А., Хачатрян К.С.* Подготовка проб в условиях микроволнового нагрева // Методы и объекты химического анализа. – 2006. – 1, № 1. – С. 27–34.
15. *Weetall H.H., Rogers Kim R.* Preparation and characterization of molecularly imprinted electropolymerized carbon electrodes // Talanta. – 2004. – 62. – P. 329–335.
16. *Barcely D., Hennion M.-C.* On-line sample handling strategies for the trace-level determination of pesticides and their degradation products in environmental waters // Anal. Chim. Acta. – 1995. – 318. – P. 3–18.
17. *Huck C.W., Bonn G.K.* Recent developments in polimer-based sorbents for solid-phase extraction // J. Chromatogr. A. – 2000. – 885. – P. 51–72.
18. *Martha J.M. Wells, Lan Zhou Yu.* Solid-phase extraction of acidic herbicides // J. Chromatogr. A. – 2000. – 885. – P. 237–250.
19. *Akcey G., Akcey M., Yurbakoc K.* Removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid from aqueous solutions by partially characterized organophilic sepiolite: thermodynamic and kinetic calculations // J. Colloid Interface Sci. – 2005. – 281. – P. 428–433.
20. *Viana E., Redondo M.J., Font G., Molto J.C.* Disks versus columns in the solid-phase extraction of pesticides from water // J. Chromatogr. A. – 1996. – 733. – P. 267–274.
21. *Beltran J., Lypez F.J., Hernández F.* Solid-phase extraction of pesticide residues from ground water: comparison between extraction cartridges and extraction discs // Anal. Chim. Acta. – 1993.– 283. – P. 297–303.
22. *Деккер М.* Справочник по анализу воды / Пер. с англ. Лео М.Л. Ноллета. – Л.: Химия, 2000. – 921 с.
23. *Зайцев В.Н., Халаф В.А., Зайцева Г.Н., Алексеев С.А.* Полиоксиэтилированный кремнезем для концентрирования фенола из водных растворов // Укр. хим. журн. – 2005. – 71, № 9. – С. 59–64.
24. *Fontanals N., Galia M., Marce R. M.* Solid-phase extraction of polar compounds with a hydrophilic copolimeric sorbent // J. Chromatogr. A. – 2004. – 1030. – P. 63–68.
25. *Peruzzi M., Bartolucci G., Cioni F.* Determination of phenoxyalkanoik acids and other herbicides at the ng/ml level in water by solid-phase extraction with poly(divinilbenzene-co-N-vinilpirrolidone) sorbent and high-performance liquid chromatography-diode-array detection // J. Chromatogr. A. – 2000. – 867. – P. 169–175.
26. *Henricsen T., Svensmark Bo., Lindhardt Bo.* Analysis of acidic pesticides using in situ derivatization with alkylchloroformate and solid-phase microextraction (SPME) for GC-MS // Chemosphere. – 2001. – 44. – P. 1531–1539.
27. *Pereiro R., Irimia R .Gonzalez, Cano E.Rubi, Torijos R.Cela.* Optimization of gas chromatographic-mass spectrometric method for the determination oh phenoxy acid herbicides in water samples as silyl derivatives // Anal. Chim. Acta. – 2004. – 524. – P. 249–256.
28. *Vink M., van der Poll J.M.* Gas chromatographic determination of acid herbicides in surface water with electron-capture detection and mass spectrometric confirm // J. Chromatogr. A. – 1996. – 733. – P. 361–366.
29. *Комарова Н.В., Карцова Л.А.* Оптимизация условий разделения гербицидов класса хлорфеноксикарбоновых кислот в природных и питьевых водах методом капилярного зонного электрофореза // Журн. аналит. химии. – 2002. – 57, № 7. – С. 766–772.
30. *Коростылев П.П.* Приготовление растворов для химико-аналитических работ. – М.: Наука, 1964. – 401 с.
31. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. Физико-химические свойства, методы, библиография. – М.: Мир, 1976. – 542 с.
32. *Методические* указания по определению 2,4-Д в воде методом обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии. Утв. Мин. Здравоохранения от 29.07.91, – № 6127 – С. 91.
33. *Халаф В.А., Турчин В.О., Гринько А.П., Зайцев В.Н.* Твердофазно-экстракционное концентрирование 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты на кремнеземе с привитими группами полиоксиэтилированного изооктилфенола // Журн. аналит. химии. – 2009. – 64, № 2. – С. 110–114.