



CHEMICAL BULLETIN

of Kazakh National University

<http://bulletin.chemistry.kz/>



УДК 543.06

http://dx.doi.org/10.15328/chemb_2014_483-88

Матакова Р.Н.* , Кокумбаева М.

Казахский национальный университет им. аль-Фараби,
г. Алматы, Казахстан

*E-mail: rema.matakova@kaznu.kz

Пути совершенствования химического анализа в соответствии с требованиями времени

В статье представлена динамика развития химического анализа на всех его стадиях за последние 15 лет. Показаны пути повышения качества химического анализа и значительного его продвижения в область следовых содержаний вещества. Анализируются особенности совершенствования аналитических методов, современных приемов концентрирования и разделения веществ и хемометрической обработки результатов. Рассмотрено развитие всех этапов анализа, больше внимание уделено пробоподготовке и обработке получаемых результатов (хемометрике). Показано огромное значение компьютеризации и автоматизации процесса анализа.

Ключевые слова: анализ; гибридизация; миниатюризация; наноматериалы; хемометрика; концентрирование.

Matakova R.N., Kokumbaeva M.

Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

Current trends of the development of chemical analysis

This paper presents dynamics of the development of all stages of chemical analysis during last 15 years. The ways of the quality improvement of chemical analysis and its considerable advancement into the field of trace concentrations of substances are shown. Features of development of analytical methods, modern techniques for concentration and separation of substances, as well as chemometric processing of results are analyzed. Huge importance of computerization and automation of the analysis is shown.

Key words: analysis; hybridization; miniaturization; nanomaterials; chemometrics; concentration.

Матакова Р.Н., Кокумбаева М.

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы қ., Қазақстан

Уақыт талабына сай химиялық анализді жетілдіру жолдары

Мақалада химиялық талдау сатыларының соңғы 15 жылда дамуының серпіні көрсетілген. Химиялық талдаудың сапасын жоғарылату жолдары және заттың аса төмен концентрацияларын анықтау аясын жылжуы көрсетілген. Аналитикалық әдістерді дамыту ерекшеліктері, заттарды бөлу және концентрлеудің заманауи әдістемелері нәтижелерді хемометрикалық өңдеу талданылады.

Түйін сөздер: талдау; гибридтелу; миниатюрлеу; наноматериалдар; хемометрика; концентрлеу.

Пятая часть химиков всего мира считает себя аналитиками. Аналитическая химия – ключ к безопасному будущему человечества. Аналитическая химия обеспечивает контроль многих технологических процессов и качество продукции практически всех отраслей промышленности – химической, фармацевтической и др. Достижения аналитической химии используются в различных отраслях науки и техники: атомная энергетика, электроника, океанология, биология, медицина, криминалистика, археология, агрохимия. Без аналитической химии не может существовать среда обитания человека и сам человеческий организм. Функции аналитической химии вышли за пределы нашей планеты. Аналитическая космохимия изучает распространение элементов в космических телах. Так, в лунном грунте с высокой точностью установлено содержание 65 элементов. Успешно изучается состав других планет Солнечной системы.

Сегодняшний день аналитической химии характеризуется большими изменениями. Постоянно расширяется арсенал методов анализа, особенно физических и биологических, автоматизация и математизация анализа, создаются приемы и средства локального, неразрушающего, дистанционного, непрерывного анализа. Разрабатывается подход к решению задач о формах существования компонентов в анализируемых объектах, изыскиваются возможности для повышения чувствительности, точности и экспрессности анализа, расширения круга анализируемых веществ, возрос интерес к методологическим проблемам анализа.

Для оптимизации условий анализа используются теория информации, математическая теория полезности, теория распознавания образов. ЭВМ применяется не только для обработки результатов анализа, но и для управления приборами, учета помех, градуировки, планирования эксперимента, идентификации молекул органических соединений с использованием теории искусственного интеллекта.

Пробоподготовка является одним из самых ответственных этапов анализа. За последние десятилетия в вопросе пробоподготовки проб появилось много нового [1].

Во-первых, предложены воздействия на пробу различными потоками энергии для измельчения и разложения пробы с целью углубления и ускорения процесса ее растворения – микроволновые поля, ультразвук, ультрафиолетовое облучение. Пробоподготовка подвергается автоматизации, гибридизации, используется

сорбционное извлечение компонентов пробы на вращающийся магнитный стержень, создана «лаборатория на кране» [1]. Новым методическим подходом является использование принципа «сухого» отбора пробы сплава с использованием ионопроводящего полимера, применение для разложения пробы новых фоновых электролитов, включая ионные жидкости. В проточно-инжекционном анализе пробоподготовка проводится легкоавтоматизируемыми операциями объединения и смещения потоков пробы и растворов реагентов вместо ручных рутинных процедур [2]. В атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой [3], как правило, используют стандартный способ введения проб путем пневматического распыления растворов. При ряде преимуществ такого вида пробоподготовки (простота, доступность, универсальность) существует и ряд недостатков. Эффективность такой пробоподготовки не превышает 1-2%, в ряде случаев при анализе концентратов примесей предпринимают значительное объемное разбавление 3-5 мл пробы в 100—1000 раз, что снижает аналитический сигнал, повышает предел обнаружения, увеличивает расход высокочистых реактивов и возможности загрязнения пробы. В настоящее время предлагаются новые формы введения пробы в этот метод – рециркуляция растворов и электротермическое испарение пробы [3]. Рециркуляция раствора – это возвращение использованного раствора из распылительной камеры для повторной подачи в пневматический распылитель.

Электротермическое испарение позволяет обходиться очень малыми объемами анализируемого раствора (микролитры), что исключает стадию разбавления концентратов, в результате чего предел обнаружения снижается в 100 раз.

Снижение пределов аналитического определения неразрывно связано с постоянным совершенствованием методов разделения и концентрирования анализируемых следовых содержаний веществ. В настоящее время разработан оригинальный метод экстракционного вымораживания карбоновых кислот C_3-C_6 из воды с 85% выходом с целью извлечения и концентрирования [4]. Классическая экстракция обычно выполняется с применением большого объема дорогостоящих и весьма токсичных экстрагентов. При этом эффективность такого экстрагирования оставляет желать значительно большего, особенно при извлечении примесей из малых объемов образцов. В этом отношении своевременным является открытие капельной экстрак-

ции, оперирующей с капельными объемами экстрагентов от 1 до 50 мкл [5]. Разработаны три разновидности микроэкстракционного концентрирования: классическая капельная экстракция, капельно-мембранная экстракция и экстракция с диспергированием экстрагента. Появление капельно-мембранного экстрагирования позволяет повысить стабильность экстракционного процесса. Еще большие возможности у концентрирования с диспергированием экстрагента: он позволяет резко повысить скорость массообмена (экспрессность анализа). Эти методы позволяют концентрировать органические вещества, металлоорганические соединения и некоторые металлоиды до 10^{-10} - 10^{-12} масс.% в хромато-масс-спектрометрии.

Большим достижением аналитиков в проблеме качественного разделения и концентрирования является разработка экстракционных систем без применения органических растворителей. В этих системах расслоение экстрагируемой системы предлагается осуществлять за счет образования мицелл, либо за счет применения поверхностно-активных веществ [6], ионных жидкостей [7-9]. Ионные жидкости – эффективные экстракционные растворители, способные заменить обычные молекулярные растворители благодаря ряду необычных свойств – негорючесть, нетоксичность, невзрывоопасность, высокая сольватирующая способность, гидрофобность, широкий интервал жидкого состояния, возможность многократного использования.

С конца XX века решается проблема создания непрерывных легкоавтоматизированных методов разделения и концентрирования веществ. Дело в том, что возможности экстракционных и сорбционных методов, построенных на традиционных способах осуществления межфазного распределения для решения обсуждаемой проблемы к настоящему времени практически исчерпали себя и непригодны. В поисках разрешения этой проблемы предложен метод хроматомембранного разделения и концентрирования веществ [10]. Этот метод основан на проявлении капиллярных эффектов в бипористых гидрофильных матрицах. В этих матрицах полярная фаза перемещается по макропорам, а обменивающаяся с ней неполярная жидкая или газовая фаза – по микропорам. Этот метод легко сочетается с инструментальными методами анализа, непрерывно выделяет из потока анализируемой водной или воздушной среды на уровне предельно-допустимых или фоновых концентраций. Более того, метод прост, поддается

автоматизации, значительно сокращает продолжительность процесса концентрирования и разделения.

Ярко выраженной тенденцией развития аналитической химии во второй половине XX века является гибридизация аналитических методов [11,12].

Первые попытки гибридизации выражались в сочетании методов разделения и концентрирования с методами определения. Примерами этого вида гибридизации являются инструментальная хроматография, капиллярный электрофорез, экстракционное атомно-абсорбционное определение, инверсионная вольтамперометрия. В этом виде гибридизации неразрывное сочетание гибридных составляющих выражается в определяющем влиянии одной стадии метода гибрида на другую. В последующих гибридных методах возросли взаимозависимость и даже синергизм гибридных стадий метода. В этих методах появились комбинации стадий пробоподготовки и определения – проточно-инжекционный метод, жидкостная хроматография, сочетание рентгенофлуоресцентного метода с химическими методами обогащения. В начале 21 века стала иметь место гибридизация нескольких методов определения в одном акте анализа. Например, электрохимический метод иммуноанализа, тонкослойная хроматография с рентгенофлуоресцентным микроанализом. В самое последнее время появились дорогостоящие приборы, использующие одновременно несколько аналитических методов, например, рентгено-электронная спектроскопия, оже-спектроскопия и др.

Характерной тенденцией развития аналитической химии современности явилась и миниатюризация химического анализа [12,13]. Она прежде всего выражалась в последовательном понижении пределов аналитического определения вещества от макро- к микроколичествам и далее пико-, фемтограммовым содержаниям. Старт был взят в 50-х годах 20 века, когда вместо макрометодов стали внедряться полумикрометоды. Толчком к миниатюризации химического анализа стали быстрое развитие техники и производства, критическое экологическое состояние среды обитания человека, ужесточение требований государственного аналитического контроля добычи и переработки обедняющегося природного сырья, появилась необходимость в особых материалах для атомной промышленности, в производстве сверхпроводников волоконной оптики. Это далеко не полный список проблемных реалий жизни, требующих созда-

ния тонких аналитических методов определения примесных содержаний веществ. Миниюризация количественных определений осуществлялась путем развития новых и совершенствованием применяемых аналитических методов, особенно физических – атомно-эмиссионный анализ, атомно-абсорбционная спектроскопия, радиохимические методы, рентгенофлуоресцентный метод и т.д., приведение к возможностям следовых определений от микрограммовых количеств к пико- и аттограммовым содержаниям. В начале 21 века была поставлена задача обнаружения одной молекулы в жидкостях объемом 1 фемтолитр (10^{-15} л). Открытие наноматериалов потребовало от аналитиков осуществить миниатюризацию анализа через оперирование с наночастицами супермалых размеров от 1 до 100 нм, обладающими невиданными до последнего времени свойствами. Их прочность превышает обычную в 1,5-3 раза, твердость в 50-70 раз, коррозионная стойкость в 10-12 раз и т.д. Факторами, определяющими эти необычные свойства наноматериалов, являются размерные, электронные и квантовые эффекты образующих их частиц, а также их очень развитая поверхность. Необычно высокие электрохимические, сорбционные, оптические и каталитические свойства разнообразных углеродных наноматериалов послужили основой создания современных аналитических сенсоров высокого потребительского качества для контроля субмикроконцентраций разнообразных неорганических и органических объектов производства, окружающей среды и биологической среды [14]. Так, оптические сенсоры позволяют фиксировать аналитические сигналы на уровне зептомолей (10^{-21} - 10^{-22} М). Определение ДНК сейчас становится возможным на уровне фемтомолей, а нуклеотидов – на уровне пико- и аттомолей [15].

С течением времени анализируемые объекты становятся все более сложными и комплексными. В связи с этим резко увеличивается объем полученных в анализе экспериментальных данных. К тому же они становятся многомерными и многомодальными в гибридных методах анализа. Для поиска полезной информации анализа, глубоко спрятанной в многочисленности данных, требуются изощренные методы ее извлечения и представления. Эти методы может представить хемометрика – химическая дисциплина, применяющая математические, статистические и др. сложные методы, основанные на формальной логике и отборе оптимальных методов измерений [16]. Важный принцип хе-

мометрики – включить многомерный подход с применением современной быстродействующей вычислительной техники в конструировании экспериментов и анализе результатов. Число исходных многомерных данных, обрабатываемых хемометрикой, доходит до десятков тысяч. Они проектируются всего на несколько новых осей, что позволяет легко и однозначно интерпретировать полученные результаты. Применение хемометрики в химическом анализе позволяет значительно расширить арсенал аналитических методов и сделать их более эффективными и быстрыми. К примеру, ЯМР-спектроскопия дает в одном спектре богатую информацию о структуре большого числа соединений, определяемых на уровне мг/л и с большой скоростью. Метод дает возможность анализа большого числа образцов за короткий промежуток времени и позволяет успешно применять многомерную статистику с большим набором данных в анализе пищевых продуктов. В связи с этим в 90-х годах 20 века для обработки данных ЯМР стали применять хемометрический анализ спектров [17]. Использование хемометрических методов в 21 веке позволило решать принципиально совершенно новые задачи в аналитической химии – распознавание химических образов, классификацию многокомпонентных растворов и систем без установления их качественного и количественного состава. Так, открытие мультисенсорных систем «электронный нос» и «электронный язык» позволили благодаря хемометрике совершить революцию в потенциометрии [18,19]. Классический поэлементный анализ был исключен анализом сложного вещества через его «химический» образ путем одновременного применения комплекса неселективных электродов. В перспективе для минимизации времени анализа станет обычным применение системного подхода в организации аналитического эксперимента через одновременный анализ большого числа разнообразных проб разными методами в разных условиях с последующей обработкой хемометрическими приемами. Следует ожидать, что именно успешность последующего развития хемометрики в комплексе с развивающимся компьютерным оборудованием определит перспективы развития аналитической в 21 веке. В книге Джона Брокмана «Будущее науки в 21 веке. Следующие 50 лет» [20] отмечается, что использование компьютера в химии будет постоянно расширяться по мере производства и анализа все более сложных структур. Одновременно будет совершенствоваться и сам компью-

тер по пути обработки и хранения информации и по своей компактности. По мнению автора, нанопроизводство позволит получать молекулярные компьютеры особого назначения размером с пылинку подобно мозгу муравья, обеспечивающие исполнение еще более сложных и разнообразных его функций.

Время требует кардинальных изменений и в самой стационарной химической лаборатории. В настоящее время в связи с созданием портативных аналитических приборов и популяризации тест-наборов жизненно важные анализы, касающиеся безопасности здоровья человека, стали выполняться вне стационарной лаборатории [12]: определение метана в угольных шахтах, наркотиков в полевых условиях, оценка содержания монооксида углерода в автомобильных выхлопах, озона в верхних слоях атмосферы, определение глюкозы в крови и т.д. Постепенно получают распространение полевые и передвижные (мобильные) лаборатории в автомобилях, катерах, вертолетах, железнодорожных вагонах. Это связано с необходимостью приблизиться к анализируемому объекту (on-site) и произвести непосредственный контактный анализ, исключая при этом затратную по времени и оплате перевозку анализируемых проб в ряде случаев с временным изменением химического

состава объекта. Сегодня архиважным является получение экологической информации в режиме реального времени в любой точке местности [12]. Следует отметить, что большой прорыв в решении этих проблем произвели разнообразные электрохимические методы. Их преимущества – широкий круг анализируемых объектов, определяемых веществ, как органических, так и неорганических, малое влияние матрицы, возможность сочетания с другими методами, относительная простота и доступность, низкая стоимость аппаратуры, возможность автоматизации и реализации в портативных вариантах в сочетании с высокой чувствительностью и воспроизводимостью. На основе этих достоинств создаются разнообразные электрохимические сенсоры, выполняющие следующие функции:

- непрерывный автоматический анализ без оператора с передачей данных в компьютерные сети;
- портативных чувствительных приборов для «in case» анализа [21].

В связи с острой необходимостью в портативных приборах различного назначения для анализа концентрационного диапазона наномоль в объемах порядка микролитров различных соединений стали применяться микропипы, при этом наблюдается сдвиг интересов к микрочипам на основе ДНК.

Список литературы

- 1 Золотов Ю.А. Успехи в подготовке проб // Журнал аналитической химии. – 2013. – Т.68, №9. – С.835-836.
- 2 Мозжухин А.В., Москвин А.Л., Москвин Л.Н. Циклический инъекционный анализ – новый метод проточного анализа // Журнал аналитической химии. – 2007. – Т.62, №5. – С.527-531.
- 3 Медведев Н.С., Цыганкова А.Р., Кукарин В.Ф., Сапрыкин А.И. Повышение эффективности введения микропроб при атомно-эмиссионно-спектральном анализе с индуктивно связанной плазмой // Тезисы 2-го съезда аналитиков. – Москва, 2013. – С.15.
- 4 Бехтерев В.Н. Аналитическое применение экстракционного вымораживания // Тезисы 2-го съезда аналитиков. – Москва, 2013. – С.44.
- 5 Мосягин П.В., Савельева О.А. Современное состояние жидкофазного микроэкстракционного концентрирования примесей // Тезисы 2-го съезда аналитиков. – Москва, 2013. – С.174.
- 6 Кудряшева О.С., Денисова С.А., Леснов А.Е. Применение промышленных ПАВ в жидкостной экстракции без органического растворителя // Материалы XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – Волгоград, 2011. – Ч.III. – С.284.
- 7 Wei G.T., Jang Z., Chen C.J. Room temperature ionic liquid as novel medium for liquid/liquid extraction of metal ions // *Analytica Chimica Acta* – 2003. – Vol.488. – P.183-192.
- 8 Плетнев И.В., Смирнова С.В., Хачатрян К.С., Зернов В.В. Применение ионных жидкостей в экстракции // Российский химический журнал. – 2004. – Т.58, №6. – С.51-58.
- 9 Baker G.A., Barker Sh.N., Pandey S., Bright F.V. An analytical view of ionic liquids // *Analyst*. – 2005. – Vol.130, Is.6. – P.800-808.
- 10 Москвин Л.Н., Родинков О.В. Хроматомембранные методы выделения и концентрирования в химическом анализе // Материалы XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – Волгоград, 2011. – Ч.III. – С.290.
- 11 Золотов Ю.А. Гибридизация методов // Журнал аналитической химии. – 2013. – Т.68, №11. – С.1043-1043.
- 12 Золотов Ю.А. О некоторых тенденциях развития аналитической химии // Тезисы 8-ой Всероссийской конференции по электрохимическим методам анализа «ЭМА-12». – Уфа, 2012. – С.4.
- 13 Золотов Ю.А. Минитюрзация химического анализа // Журнал аналитической химии. – 2014. – Т.60, №1. – С.3.

- 14 Будников Г.К. Определение следовых количеств вещества как проблема аналитической химии // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – №3. – С.45-51.
- 15 Хенце Г. Полярография и вольтамперометрия. Теоретические основы и аналитическая практика. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. – С.172.
- 16 Родионова О.Е., Померанцев Л.Л. Хемометрика. – М.: Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, 2006. – 60с.
- 17 Монахова Ю.Б., Кубалла Т., Лахенмайер Д.В. Хемометрические методы в ЯМР-спектроскопическом анализе пищевых продуктов // Журнал аналитической химии. – 2013. – Т.68, №9.
- 18 Власов Ю.Г., Легин А.В., Рудницкая А.М. Мультисенсорные системы типа «Электронный язык» – новые возможности создания и применения химических сенсоров // Успехи химии. – 2006. – №75(2). – С.141-150.
- 19 Кучменко Г.А., Лисицкая Р.П., Голованова В.А., Арсенова М.С. Обнаружение синтетических компонентов в пищевых матрицах с применением системы «пьезоэлектронный нос» // Журнал аналитической химии. – 2009. – Т.64, №4. – С.353–359.
- 20 Будущее науки в XXI веке. Следующие пятьдесят лет / Под ред. Джона Брокмана, пер. с англ. Ю.В. Букановой. – М.: АСТ: Астрель; Владимир: ВКГ, 2011. – С.171.
- 21 Брайнина Х.З. Электроанализ: от лабораторных к полевым вариантам // Журнал аналитической химии. – 2001. – Т.56, №4. – С.303-312.

References

- 1 Zolotov Yu.A. (2013). *J. Anal Chem+* 68:835-836. (In Russian)
- 2 Mozzhukhin A.V., Moskvina A.L., Moskvina L.N. (2007). *J. Anal Chem+* 62(5):475-478. <http://dx.doi.org/10.1134/S1061934807050152>
- 3 Medvedev N.S., Tsygankova A.D., Kukarin V.F., Saprykin A.I. (2013). Increase of efficiency of introduction of micro samples during atomic emission analysis with inductively coupled plasma [Povyshenie effektivnosti vvedeniya mikroprob pri atomno-emissionnom analize s induktivno svyazannoy plazmoy]. Abstracts of the Second Congress of Analysts, Moscow, Russia. P.15. (In Russian)
- 4 Bekhterev V.N. (2013). Analytical application of extractive freezing out [Analiticheskoe primeneniye ekstraktsionnogo vyimorazhivaniya. Tezisy II s'ezda analitikov]. Abstracts of the Second Congress of Analysts, Moscow, Russia. P.44. (In Russian)
- 5 Mosyagin P.V., Saveleva O.A. (2013). Modern state of liquid-phase microextraction concentration of impurities. [Sovremennoe sostoyaniye zhidkofaznogo mikroekstraktsionnogo kontsentrirvaniya primesey]. Abstracts of the Second Congress of Analysts, Moscow, Russia. P.174. (In Russian)
- 6 Kudryasheva O.S., Denisova S.A., Lesnov A.E. (2011). Application of industrial surfactants in liquid-liquid extraction without an organic solvent. [Primeneniye promyshlennykh PAV v zhidkostnoy ekstraktsii bez organicheskogo rastvoritelya]. Proceedings of XIX Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry, Volgograd, Russia. P.284 (In Russian)
- 7 Wei G.T., Jang Z., Chen C.J. (2003). *Anal Chim Acta* 488:183-192. [http://dx.doi.org/10.1016/S0003-2670\(03\)00660-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0003-2670(03)00660-3)
- 8 Pletnev I.V., Smirnova S.V., Hachatrian K.S., Zernov V.V. (2004). *Rossiyskiy Khimicheskij Zhurnal [Zhurnal Rossiyskogo Khimicheskogo Obshchestva Im. D.I. Mendeleeva]* 58(6):51-58. (In Russian)
- 9 Baker B.A., Barker Sh.N., Pandey S., Bright F.V. (2005) *Analyst* 130:800-808. <http://dx.doi.org/10.1039/b500865b>
- 10 Moskvina L.N., Rodinkov O.V. (2011) Chromatomembrane methods of extraction and concentration in chemical analysis [Hromatomembrannyye metody vyideleniya i kontsentrirvaniya v himicheskomanalize] Proceedings of XIX Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry, Volgograd, Russia. P.29. (In Russian)
- 11 Zolotov Y.A. (2013) *J Anal Chem+* 68:1043-1043. (In Russian)
- 12 Zolotov Y.A. (2012) About some trends of the development of analytical chemistry [O nekotorykh tendentsiyah razvitiya analiticheskoy himii]. Abstracts of the 8th National Conference on Electrochemical Methods of Analysis. P.4. (In Russian)
- 13 Zolotov Y.A. (2012) *J Anal Chem+* 60:3. (In Russian)
- 14 Budnikov G.K. (2000) *Soros Educational Journal [Sorovskiy obrazovatelnyy zhurnal]* 3:45-51. (In Russian)
- 15 Hentse G. (2010) *Polarography and voltammetry. Theoretical framework and analytical practice [Polyarografiya i voltamperometriya. Teoreticheskie osnovy i analiticheskaya praktika]*. Binom, Moscow, Russia. (In Russian) ISBN 978-5-94774-357-9
- 16 Rodionova O.E., Pomerantsev L.L. (2006). *Chemometrics [Hemometrika]*. Institute of Chemical Physics, Moscow, Russia. – P.6. (In Russian)
- 17 Monakhova Y.B., Kuballa T., Lachenmeier D.V. (2013). *J. Anal Chem+* 68:755-766. <http://dx.doi.org/10.1134/S1061934813090098>
- 18 Vlasov Y.T., Lechin A.V., Rudnitskaya A.M. (2006). *Russ Chem Rev* 75:125-132. <http://dx.doi.org/10.1070/RC2006v-075n02ABEH001204>
- 19 Kuchmenko G.A., Lisitskaya R.P., Golovanova V.A., Arsenov M.S. (2009). *J. Anal Chem+* 64:338-345. <http://dx.doi.org/10.1134/S1061934809040030>
- 20 Brockman J. (2011). *Science in the First Half of the Twenty-First Century*. Vintage Books, United States. – P.171. ISBN 0-375-71342-5
- 21 Brainina Ch.Z. (2001). *J. Anal Chem+* 56:303-312. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1016635809428>