

Экстракция танина, галловой кислоты и пирогаллола из водных сред водорастворимыми полимерами и их определение в концентратах методом тонкослойной хроматографии

П. Т. Суханов^{1*}, А. Н. Ильин¹, Е. В. Чурилина¹, Г. В. Шаталов²

¹Воронежский государственный университет инженерных технологий
Российская Федерация, 394036, г. Воронеж, проспект Революции, 19

²Воронежский государственный университет,
Российская Федерация, 394693, г. Воронеж, Университетская площадь, 1

*Адрес для переписки: Суханов Павел Тихонович, E-mail: pavel.suhanov@mail.ru

Поступила в редакцию 27 июня 2015 г., после исправлений – 6 сентября 2015 г.

Для экстракции танина, галловой кислоты и пирогаллола из водно-солевых растворов впервые применены водорастворимые гомо- и сополимеры на основе N-винилкапролактама и N-винилпирролидона. Установлены коэффициенты распределения и степень извлечения фенолов. Экстракционные характеристики фенолов зависят от их растворимости, строения, числа функциональных групп в их молекулах, способных образовывать водородные связи и π -комплексы с полимерами. Большие коэффициенты распределения танина обусловлены его высокой гидрофобностью. Установлено, что сополимер N-винилпирролидона и N-винилкапролактама проявляет большую экстракционную способность по сравнению с гомополимерами. Эффективность экстракции исследуемых фенолов зависит от pH раствора. Максимальная степень извлечения фенолов достигается при pH = 3. Обоснованы условия разделения и определения фенолов в полимерно-водном концентрате методом хроматографии в тонком слое. Селективное разделение исследуемых фенолов проводили с применением подвижной фазы, состоящей из бутанола-1, уксусной кислоты и хлороформа в соотношении (об.) 4 : 1 : 5. Элюент исключает размывание пятен. По сравнению с известными хроматографическими системами время разделения аналитов уменьшается с 60 до 20-30 минут. Установлено, что природа полимера и его присутствие в концентрате не влияет на хроматографические характеристики. Разработан способ определения исследуемых веществ в водных средах.

Ключевые слова: полифенолы, танин, галловая кислота, пирогаллол, экстракция, хроматография, водорастворимые полимеры, N-винилпирролидон, N-винилкапролактан, сополимер, тонкослойная хроматография.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2015, vol. 19, no. 3, pp. 268-273

DOI: 10.15826/analitika.2015.19.3.005

Extraction of tannin, gallic acid and pyrogallol from aqueous media with water-soluble polymers and their determination in concentrates by thin-layer chromatography

P.T. Sukhanov^{*1}, A.N. Il'yin¹, E.V. Churilina¹, G.V. Shatalov²

¹Voronezh State University of Engineering Technologies,
pr. Revoliutsii, 19, Voronezh, 394036, Russian Federation

²Voronezh State University, Universitetskaia Pl., 1. Voronezh, 394693, Russian Federation

*Corresponding author: Pavel T. Suhanov, E-mail: pavel.suhanov@mail.ru

Submitted 27 June 2015, received in revised form 06 September 2015

For the first time water-soluble homo- and copolymers based on N-vinylcaprolactam and N-vinylpyrrolidone were applied for the extraction of tannin, gallic acid and pyrogallol from the aqueous-salt solutions. The distribution coefficients and the degree of extraction of phenols were established. Extraction characteristics of phenols depend on their solubility, structure, and the number of functional groups in their molecules that can form hydrogen bonds and π -complexes with polymers. The large distribution coefficients of

tannin are due to its high hydrophobicity. It was established that the copolymer of N-vinylpyrrolidone with N-vinylcaprolactam shows higher extraction efficiency than homopolymers. The efficiency of extraction of the studied phenols depends on the pH of aqueous solutions. The maximum degree of extraction of phenols was achieved at pH 3. Conditions of division and determination of phenols in the polymer-aqueous concentrate using the chromatography method in a thin layer were chosen. It has been established that the selective separation of the investigated phenols is achieved using a mobile phase of 1-butanol, acetic acid and chloroform in the ratio (vol.) 4 : 1 : 5. Eluent eliminates the blur spots. Separation time of analytes is reduced from 60 to 20-30 min in comparison with known chromatographic systems. It was established that the nature of the polymer and its presence in the concentrate does not affect the chromatographic characteristics. The technique of determination of studied substances in aqueous media was developed.

Keywords: polyphenols, tannin, gallic acid, pyrogallol, extraction, chromatography, water-soluble polymers, N-vinylpyrrolidone, N-vinylcaprolactam, copolymer.

ВВЕДЕНИЕ

Танин (ТН) и галловая кислота (ГК) – природные фенолы, пирогаллол (ПЛ) – получают декарбокислированием (сухой перегонкой) галловой кислоты (табл. 1), характеризуются дубильными и антиоксидантными свойствами, применяются в технологических процессах органического синтеза, протравливания, дубления [1, 2]. ТН и ГК содержатся в различных частях растений, пищевых и фармацевтических продуктах. Для извлечения, концентрирования и разделения природных и синтетических фенолов из водных растворов применяется жидкостная экстракция. В последние годы в качестве экстрагентов рекомендуются безопасные для работы в аналитической лаборатории реактивы – ионные жидкости, водорастворимые полимеры [3, 4], исключающие использование органических растворителей. Перспективным представляется применение нетоксичных, водорастворимых полимеров на основе циклических N-виниламидов. Важнейшим свой-

ством таких полимеров является их способность к комплексообразованию с неорганическими, органическими соединениями [5]. Образование водно-полимерной фазы достигается введением в водный раствор солей или термоосаждением. В последнем случае раствор нагревают до нижней критической температуры растворения, которая зависит от природы полимера, его молекулярной массы и других факторов [5, 6].

Для анализа полимерных концентратов применяют различные физические и физико-химические методы анализа. Для разделения и определения фенолов перспективны хроматографические методы, в т.ч. ВЭЖХ [7]. Однако высокомолекулярные соединения могут загрязнять неподвижную фазу и отрицательно влиять на хроматографическую микроколону. С учетом этого целесообразно определение фенолов в полимер-водном концентрате методом хроматографии в тонком слое [8].

Цель работы состояла в выборе условий экстракции фенолов из водных растворов водорастворимыми поли-N-винилкапролактамом (ПВК), поли-N-винилпирролидоном (ПВП), их сополимерами (ВП-ВК) и в разработке способа определения фенолов в концентрате методом хроматографии в тонком слое.

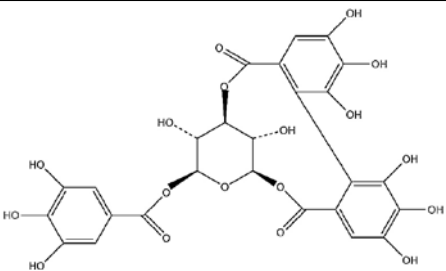
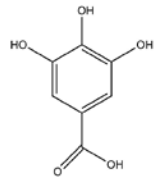
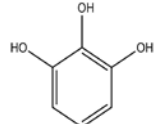
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез ПВК осуществляли радикальной полимеризацией при 70 °С в изопропанол (ХЧ) с концентрацией мономера 3.0 моль/дм³ в присутствии 0.03 моль/дм³ инициатора динитрила-азо-бисизомасляной кислоты (ДАК). Полимер из раствора осаждали гексаном и сушили в вакууме при 55-60 °С [4]. Применяли полимер с молекулярной массой $M_n = 2.9 \cdot 10^4$, которую рассчитывали с учетом значения характеристической вязкости η по формуле [6]: $\eta = 1.5 \cdot 10^{-4} M_n^{0.68}$. Применяли ПВП медицинского назначения с молекулярной массой $M_{щ} = 1 \cdot 10^4$.

Сополимеризацию ВК с ВП проводили при 70 °С в растворе этанола, концентрация ДАК составляла $1.0 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Содержание сомономеров в смеси изменялось в интервале от 0.1 до 0.9 мол. доли. Перед сополимеризацией смеси многократно замораживали жидким азотом, затем дега-

Таблица 1

Объекты исследования и параметры гидрофобности.

Объекты исследования	Структурная формула	Ig P
ТН		2.75
ГК		0.91
ПЛ		0.29

зирования. Сополимеры осаждали из растворов гексаном, после чего сушили в вакууме при 55-60 °С.

Состав сополимеров устанавливали ИК-спектроскопически (ИК-Фурье спектрометр Bruker Vertex 70) по соотношению полос поглощения в области 1645 см⁻¹, отвечающих валентным колебаниям С=О группы ВК-звена и 1695 см⁻¹, характерных для С=О группы ВП-звена, расчет звеньев проводили с использованием формулы согласно работе [9].

Растворы фенолов (ХЧ) с концентрацией 1 мг/см³ готовили растворением точных навесок в дистиллированной воде. Рабочие растворы готовили разбавлением исходных растворов непосредственно перед применением.

Для получения водно-полимерной фазы в водные растворы фенолов с концентрациями 0.005-0.02 мг/см³ вводили насыщенный раствор сульфата аммония (ЧДА) или карбоната калия (ЧДА). К 10 см³ водно-солевого раствора добавляли 1 см³ 2 % мас. раствора полимера и экстрагировали до достижения межфазного равновесия [4]. После расщепления водно-полимерной и водно-солевой фаз концентрат отделяли фильтрованием.

Оптическую плотность фильтрата измеряли на спектрофотометре UV 1240 (Shimadzu, Япония) при максимальном поглощении (λ_{\max} , нм) фенолов из растворов сульфата аммония (ТН – 280; ГК – 267; ПЛ – 266) и карбоната калия (ТН – 295; ГК – 277, ПЛ – 276) в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя 1 см. рН контролировали потенциометрически (рН-150 М).

Эффективность экстракции фенолов оценивали по коэффициентам распределения D и степени извлечения R , %:

$$D = c_o / c_b \text{ и } R = D \cdot 100 / (D + r),$$

где c_o и c_b – равновесные концентрации распределяемого соединения в органической и водной фазах, мг/см³, r – соотношение объемов равновесных водной и органической фаз.

Условия извлечения выбирали, варьируя рН водной фазы. Эффективность экстракции фенолов водорастворимыми полимерами зависит от рН водного раствора. При добавлении в водный раствор карбоната калия создается основная среда (рН ~ 10), при этом фенолы переходят в трудно экстрагируемую ионную форму. Максимальная степень из-

влечения фенолов из раствора сульфата аммония достигается при рН = 3 (исходную водную фазу подкисляли HCl), что обуславливает переход в органическую фазу их молекулярной формы [3].

Для хроматографического определения: пластины Silufol UV 254 предварительно активировали в концентрированном растворе NH₄OH и сушили при 100 ± 5 °С, далее их хранили над слоем силикагеля.

Концентрат растворяли в 0.2 см³ ацетона (ХЧ), микрошприцем отбирали 0.01 см³ и наносили на линию старта хроматографической пластины Silufol UV 254. Затем пластину помещали в камеру и хроматографировали в течение 40 минут. Камеру, предварительно заполняли элюентом, плотно закрывали и оставляли на 30 минут для насыщения парами растворителей.

После достижения подвижной фазой линии финиша пластину извлекали, сушили на воздухе, проявляли 1 % (мас.) раствором хлорида железа(III) и идентифицировали по коэффициентам подвижности R_f [10].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследуемые полифенолы различаются количеством гидроксильных групп и, соответственно, гидрофобностью, которую оценивают параметром Ханша $\lg P$ (табл. 1). Значения $\lg P$ рассчитывали с применением программы ACD Labs 10 (разработчик Advanced Chemistry Development). Установлено, что экстракционные характеристики фенолов зависят от числа функциональных групп в их молекулах, способных образовывать Н-связи и π-комплексы полимер-фенол, строения молекул и растворимостью распределяемых соединений (табл. 2).

Независимо от природы полимера большие коэффициенты D таннина обусловлены его высокой гидрофобностью. При этом влияние ОН-групп и их число, обуславливающих взаимодействие полимер-вода-ТН настолько существенно, что отрицательный мезомерный эффект карбоксильных групп не оказывает существенного влияния на эффективность экстракции.

Параметры гидрофобности ГК выше по сравнению с ПЛ, но экстракционные характеристики ГК

Таблица 2

Коэффициенты распределения и степени извлечения фенолов ($n = 3$, $P = 0,95$).

Фенолы	Высаливатель	ПВП		ВК:ВП (1:1)		ПВК	
		D	R , %	D	R , %	D	R , %
ТН	*(NH ₄) ₂ SO ₄	(10.4 ± 1.0)·10 ³	95	(26.9 ± 2.1)·10 ³	98	(17.7 ± 1.5)·10 ³	97
	**K ₂ CO ₃	980 ± 90	64	(17.8 ± 1.6)·10 ³	97	(2.2 ± 0.2)·10 ³	80
ГК	*(NH ₄) ₂ SO ₄	1.0 ± 0.1	65	(13.2 ± 1.0)·10 ³	96	(10.4 ± 1.0)·10 ³	95
	**K ₂ CO ₃	~0	~0	506 ± 45	48	74.9 ± 8.1	12
ПЛ	*(NH ₄) ₂ SO ₄	1.2 ± 0.1	68	(17.8 ± 1.5)·10 ³	97	(13.2 ± 1.0)·10 ³	96
	**K ₂ CO ₃	~0	~0	644 ± 65	54	155 ± 17	22

Примечания: * – рН = 3; ** – рН = 10.

Таблица 3

Зависимость коэффициентов подвижности фенолов R_f от состава подвижной фазы

Подвижная фаза	ТН			ГК			ПЛ		
	ПВП	ПВК	ВК:ВП	ПВП	ПВК	ВК:ВП	ПВП	ПВК	ВК:ВП
Бутанол – уксусная кислота – хлороформ (4 – 1 – 5)	0.87	0.87	0.87	0.38	0.38	0.38	0.34	0.34	0.34
Этилацетат–муравьиная кислота –хлороформ (10 – 25 – 3)	0.72	0.72	0.72	0.87	0.87	0.87	0.82	0.82	0.82

во всех системах меньше. Такие различия, по-видимому, обусловлены наличием в молекуле ГК электроноакцепторной карбоксильной группы, проявляющей отрицательный мезомерный эффект. При этом электронное облако в бензольном кольце смещается к карбоксильной группе. Уменьшение общей электронной плотности бензольного кольца препятствует образованию π -комплекса полимер–ГК.

Механизм экстракции обусловлен, с одной стороны, образованием сольватов (гидратосольватов) за счет межмолекулярных Н-связей. С другой – образованием π -комплексов полимер–фенол (мезомерное взаимодействие между бензольным кольцом и функциональной группой полимера). Комплексообразование фенолов с ПВК (или ПВП) обусловлено образованием водородных связей с участием карбонильной группы амидных циклов [4–5].

Ранее установлено, что при экстракции нитрофенолов и крезолов наиболее эффективен сополимер ВК с ВП, содержащий 0.69 мол. доли ВК [11], который и применен в настоящей работе.

Независимо от природы высаливателя и распределяемого соединения коэффициенты распределения фенолов больше при экстракции сополимером, чем гомополимерами (табл. 2). Для интерпретации различий экстракционных характеристик в системах с гомо- и сополимерами рассчитаны минимальные расстояния между атомами кислорода в полимерных цепях. Расчет производили в программе ChemBioOffice 2010 по принципу наименьшей энергии методом молекулярной механики «ММ2».

Установлено, что расстояние между соседними атомами кислорода в сополимере (5.0 Å) больше, чем у гомополимеров (3.5 Å – ПВП, 4.6 Å – ПВК). Полученные результаты коррелируют с экс-

тракционной эффективностью изученных полимеров: большее расстояние между функциональными группами исключает их взаимодействие (экранирование) и способствует возрастанию числа молекул фенолов в сольватной оболочке полимера. Степень извлечения фенолов при этом увеличивается.

При экстракции фенолов сополимером ВК-ВП установлен синергетический эффект. Синергизм количественно оценивали по коэффициентам синергетности (S , для ТН – 1.05; ГК – 1.12; ПЛ – 0.92), которые рассчитывали по уравнению:

$$S = \lg (D_{\text{экс}} / D_{\text{ад}}),$$

где $D_{\text{экс}}$ и $D_{\text{ад}}$ – коэффициенты распределения полифенола между сополимером и водно-солевым раствором, установленные экспериментально и соответствующие аддитивной величине.

На основании проведенных исследований выбраны эффективные экстракционные системы: – первая обеспечивает селективное выделение ТН из смеси изученных фенолов (экстракция проводится из насыщенного раствора карбоната калия раствором ПВП);

– вторая предложена для суммарного концентрирования фенолов из водных растворов (фенолы экстрагируются из насыщенного раствора сульфата аммония раствором сополимера ВК: ВП).

Разработан способ экстракционно-хроматографического определения ТН, ГК и ПЛ в водных средах, основанный на экстракции фенолов из водно-солевого раствора гидрофильным полимером и хроматографировании концентрата в тонком слое. После проявления хроматограмм раствором хлорида железа (III) разделяемые компоненты идентифицировали по коэффициентам смещения R_f .

Для разделения фенолов методом ТСХ рекомендуются смеси, содержащие (объемные соотношения): н-бутанол (4) – уксусная кислота (1) – вода (5) и этилацетат (10) – муравьиная кислота (25) – вода (3) [8, 12]. При этом изотермы сорбции изученных фенолов в системе подвижная фаза – силикагель характеризуются малым тангенсом угла наклона к оси абсцисс, хроматограммы получают размытыми. Замена воды на хлороформ (растворитель с меньшей элюирующей силой [13]) позволяет практически устранить размывание пятна и снижает время разделения аналитов с 60 до 20–30 мин. Установлено, что природа полимера и его

Таблица 4

Коэффициенты разделения полифенолов в зависимости от подвижной фазы

Разделяемые компоненты	Бутанол – уксусная кислота – хлороформ (4 – 1 – 5)	Этилацетат – муравьиная кислота – хлороформ (10 – 25 – 3)
ТН – ГЛ	2.3	1.2
ТН – ПЛ	2.5	1.1
ПЛ – ГК	1.1	1.1

Хроматографическое определение фенолов ($n = 3$, $P = 0.95$)

Фенолы	Введено, мг·10 ³ /см ³	Дистиллированная вода		Водопроводная вода		Вода реки Дон	
		Найдено, мг·10 ³ /см ³	s_r	Найдено, мг·10 ³ /см ³	s_r	Найдено, мг·10 ³ /см ³	s_r
ТН	20.0	19.5 ± 2.9	0.06	18.7 ± 2.8	0.06	21.2 ± 4.4	0.08
ГК	50.0	47.5 ± 7.1	0.06	51.3 ± 9.2	0.07	48.7 ± 7.3	0.06
ПЛ	50.0	48.5 ± 8.7	0.07	49.8 ± 7.5	0.06	52.6 ± 9.5	0.07

присутствие в концентрате не влияет на хроматографические характеристики (табл. 3).

Селективность разделения фенолов (табл. 4) оценивали по коэффициенту разделения:

$$\beta = \ell_1 / \ell_2,$$

где ℓ_1, ℓ_2 – смещение идентифицируемых полифенолов.

Наибольшая селективность разделения достигается при элюировании смесью бутанол-1 – уксусная кислота – хлороформ (4 : 1 : 5 об.). Коэффициенты разделения соответственно для ТН – 0.87, для ГК – 0.38 и ПЛ – 0.34.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ

К 10 см³ воды, содержащей ТН, ГК и ПЛ, добавляли сульфат аммония до насыщения и подкисляли HCl до pH = 3. К полученному раствору добавляли 1 см³ водного раствора сополимера ВК (0.69 мол. доли) – ВП с мас. долей 2 % и экстрагировали 5 минут. После расслаивания фаз концентрат отделяли фильтрованием и растворяли в 0.2 см³ ацетона. На линию старта предварительно активированной хроматографической пластины микрошприцем наносили 0.01 см³ полученного раствора и растворы каждого фенола с известными концентрациями. На дно хроматографической камеры помещали смесь бутанол-1 – уксусная кислота – хлороформ, выдерживали 30 минут и помещали хроматографическую пластину. После достижения подвижной фазой линии финиша пластину извлекали, высушивали и проявляли раствором хлорида железа (III) в ацетоне. Получали синие-фиолетовые пятна на желто-оранжевом фоне. Хроматограммы сканировали на планшетном сканере «Epson Perfection V200 Photo» с 4800*9600 dpi. Расшифровку хроматограмм проводили с применением компьютерной программы «Sorbfil TLC», применяющейся в денситометрии [14].

Содержание фенолов устанавливали по отклонению интенсивности окраски пятен трека от яркости фона пластины с последующим нахождением пиков на этой кривой и расчетом их площади. Расчет производили методом внешнего стандарта [14]. Количество фенолов в пробе устанавливали по градуировочным графикам в координатах: содержание (x) – яркость пятна (y). Градуировочные графики построены по стандартным растворам

фенолов и описываются уравнениями: для ТН $y = (15,34 \cdot x + 0,28) \cdot 10^3$; для ГК $y = (34,55 \cdot x - 0,26) \cdot 10^3$ и ПЛ $y = (90,82 \cdot x + 0,52) \cdot 10^4$.

Градуировочные графики линейны в диапазоне от 0.01 до 0.15 мг/см³ для ТН и от 0.05 до 0.2 мг/см³ – для ПЛ и ГК. Предел обнаружения при объеме экстракта 0.01 см³ рассчитан по 3s-критерию [15] с учетом яркости окраски пятен и фона для ТН – 0.018 мг/см³, для ПЛ – 0.008 мг/см³, для ГК – 0.006 мг/см³. Правильность способа устанавливали методом «введено-найденно» (табл. 5). Способ апробирован на модельных растворах, приготовленных на дистиллированной, водопроводной и речной воде (р. Дон).

Для выполнения анализа не требуется дорогостоящее и дефицитное оборудование и специальная подготовка персонала. Относительная погрешность определения не превышает 10 %

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014-2016 годы. Проект № 2186

Acknowledgements

This work has been performed within project No. 2186 of the competitive part of the State task for universities subordinated to the Ministry of Education and Science of the Russian Federation in the field of scientific activities for 2014-2016.

ЛИТЕРАТУРА

1. Химическая энциклопедия. В 5 кн. Кн. 4. / Н. С. Зефилов, Н. Н. Кулов. М.: БРЭ, 1995. С. 641.
2. Нейланд О. Я. Органическая химия. М.: Высшая школа, 1990. 751 с.
3. Коэффициенты распределения фенола и его замещенных в системе сульфат аммония – поли-N-винилпирролидон – вода / Чурилина Е.В. [и др.] // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 4. С. 644-648.
4. Двухфазные системы на основе поли-N-винилкапролактама для экстракционного концентрирования фенолов из водных растворов / Чурилина Е.В. [и др.] // Вестник ВГУИТ. 2012. № 1. С. 112-114.
5. Чурилина Е.В., Шаталов Г.В. Полимеры на основе N-винилкапролактама. Воронеж: Изд-во ВГТА, 2011. 171 с.

6. Кириш Ю.Э. Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды. М.: Наука, 1998. 252 с.
7. Проточное сорбционно-жидкостно-хроматографическое определение фенолов, включающее концентрирование на углеродном сорбенте и десорбцию субкритической водой / Д.П. Борисова [и др.] // Аналитика и контроль. 2012. Т. 16, № 3. С. 224-231.
8. Тонкослойная хроматография. В 2 кн. Кн. 2. / Кирхнер Ю.М. Мир, 1981. 525 с.
9. Сополимеризация N-винилкапролактама с винилацетатом и N-винилпирролидоном / Е.Е. Скорикова [и др.] // Высокмолекулярные соединения Сер. Б. 1985. Т. 27. № 11, С. 869-871.
10. Спутник хроматографиста. Методы жидкостной хроматографии / Рудаков О.Б. [и др.]. Воронеж: Водолей, 2004. 528 с.
11. Свойства водных растворов термочувствительных сополимеров N-винилкапролактама с N-винилпирролидоном / Е.В. Чурилина [и др.] // Конденсированные среды и межфазные границы. 2010. Т. 12, № 4. С. 411-414.
12. Состав биологически активных веществ в плодах лоха узколистного - интродуцированного в европейской части России / Е.А. Абизов [и др.] // Химико-фармацевтический журнал. 2008. Т. 42, № 12. С. 23-25.
13. Схунмакерс П. Оптимизация селективности в хроматографии. М.: Мир, 1989. 399 с.
14. Денситометр Сорбфил: Руководство пользователя. Краснодар: Сорбполимер, 2006. 17 с.
15. Еще раз о пределах обнаружения и определения / Л.П. Экспериандова [и др.] // Журн. аналит. химии. 2010. Т. 65, № 3. С. 229-234.
- solutions]. *Vestnik VGUIT* [Journal of UGUET], 2012, no. 1, pp. 112-114 (in Russian).
5. Churilina E.V., Shatalov G.V. *Polimery na osnove N-vinilkaprolaktama* [Polymers based on N-vinylcaprolactam]. Voronezh, Publishing house of VGTA, 2011. 171 p. (in Russian).
6. Kirsh Iu.E. *Poli-N-vinilpirrolidon i drugie poli-N-vinilamidy* [Poly-N-vinylpyrrolidone, and other poly-N-vinyl amide]. Moscow, Nauka, 1998. 252 p. (in Russian).
7. Borisova D.R., Statkus M.A., Tsizin G.I., Zolotov Iu.A. [Flow-through sorption and liquid-chromatographic determination of phenols, including the concentration of the carbon sorbent and desorption subcritical water]. *Analitika i kontrol'* [Analysis and control], 2012, vol. 16, no. 3, pp. 224-231 (in Russian).
8. Kirchner Iu. *Tonkosloinaia khromatografiia Kn. 2* [Thin-layer chromatography, vol. 2], Moscow, Mir, 1981. 525 p. (in Russian).
9. Skorikova E.E., Karaputadze T.M., Ovsepiyan A.M., Aksenov A.I., Kirsh Iu.E. [Copolymerization of N-vinylcaprolactam with vinyl acetate and N-vinyl pyrrolidone]. *Vysokomolekuliarnye soedineniia* [High-molecular compound], Ser. B. 1985, vol. 27, no. 11, pp. 869-871 (in Russian).
10. Rudakov O.B., Vostrov I.A., Fedorov S.V., Filipov A.A., Selemenev V.F., Pridantsev A.A. *Sputnik khromatografista. Metody zhidkostnoi khromatografii* [Companion chromatographica. Methods liquid chromatography]. Voronezh, Vodolei, 2004. 528 p. (in Russian).
11. Churilina E.V., Shatalov G.V., Sukhanov P.T., Korenman Ia.I. [Properties of aqueous solutions of thermosensitive copolymers of N-vinylcaprolactam with N-vinyl pyrrolidone]. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy* [Condensed environment and interphase boundaries], 2010, vol. 12, no. 4, pp. 411-414 (in Russian).
12. Abizov E. A., Tolkachev O. N., Mal'tsev S. D., Abizova E. V. [Composition of biologically active substances in the fruit of the oleaster - introduced in the European part of Russia]. *Khimiko-farmatsevticheskii zhurnal* [Pharmaceutical Chemistry journal], 2008, vol. 42, no. 12, pp. 23-25 (in Russian).
13. Skhunmakers P. *Optimizatsiia selektivnosti v khromatografii* [Optimization of selectivity in chromatography]. Moscow, Mir, 1989. 399 p. (in Russian).
14. Денситометр Сорбфил: Рукководство pol'zovatelia [Densitometer Sorbfil: User's Guide]. Krasnodar, Sorbpolimer, 2006. 17 p. (in Russian).
15. Экспериандова Л.П., Беликов К.Н., Химченко С.В., Бланк Т.А. [Once again, the limits of detection and determination]. *Zhurnal analiticheskoi khimii* [Journal of Analytical Chemistry], 2010, vol. 65, no. 3, pp. 229-234 (in Russian).

REFERENCES

1. Zefirov N.S., Kulov N.N. *Khimicheskaiia entsiklopediia. Kn. 4* [Chemical encyclopedia, vol. 4]. Moscow, BRE, 1995. 493 p. (in Russian).
2. Neiland O.Ia. *Organicheskaiia khimiia* [Organic chemistry]. Moscow, Vysshaia shkola, 1990. 751 p. (in Russian).
3. Churilina E.V., Sukhanov P.T., Korenman Ia.I., Il'in A.N., Shatalov G.V., Bolotov V.M. [The distribution coefficients of phenol and its substituted in the system-ammonium sulfate – poly-N-vinylpyrrolidone – water]. *Zhurnal fizicheskoi khimii* [Journal physical chemistry], 2011, vol. 85, no. 4, pp. 644-648 (in Russian).
4. Churilina E.V., Sukhanov P.T., Korenman Ia.I., Il'in A.N. [A two-phase system based on poly-N-vinylcaprolactam for the extraction of concentration of phenols from aqueous