

УДК 543.056,543.544.5.068.7

ЖИДКОСТНАЯ МИКРОЭКСТРАКЦИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ РЕАКЦИИ ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ ИЗ БИОДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА В ГЛУБОКИЕ ЭВТЕКТИЧЕСКИЕ РАСТВОРИТЕЛИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАЗВУКА

© 2023 г. А. Ю. Шишов^{а, *}, У. О. Маркова^а, Е. Р. Низов^а, М. А. Мелесова^а,
Д. А. Мещева^а, Ф. М. Крехова^а, А. В. Булатов^а

^аКафедра аналитической химии, Институт химии СПбГУ, СПбГУ,
Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

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

Поступила в редакцию 23.06.2022 г.

После доработки 11.10.2022 г.

Принята к публикации 25.10.2022 г.

Гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов широко используются в качестве катализаторов реакции переэтерификации триглицеридов жирных кислот в производстве биодизельного топлива. При этом, в конечном продукте данные соединения могут способствовать последующему разложению биодизельного топлива. В данном исследовании была разработана простая, быстрая и безвредная для окружающей среды процедура определения катализаторов переэтерификации (натрия, калия, кальция и магния) в образцах биодизельного топлива с помощью атомно-абсорбционной спектроскопии с пламенной атомизацией. В основе разработанной процедуры лежит ультразвуковая дисперсионная жидкостно-жидкостная микроэкстракция катализаторов в гидрофильные глубокие эвтектические растворители на основе четвертичной аммониевой соли и карбоновой кислоты. Было исследовано и оптимизировано такие параметры, как: природа глубокого эвтектического растворителя, время и температура экстракции. Пределы обнаружения, установленные для предложенной процедуры, составили 0.03 мг/кг для всех аналитов. Для предварительной обработки образцов не требовались агрессивные окислительные смеси и летучие органические растворители. Время подготовки образцов не превышало 15 мин.

Ключевые слова: биодизельное топливо, катализаторы переэтерификации, атомно-абсорбционная спектроскопия с пламенной атомизацией, ультразвуковая дисперсионная жидкостно-жидкостная микроэкстракция, глубокий эвтектический растворитель

DOI: 10.31857/S004035712301013X, **EDN:** BPHJFL

ВВЕДЕНИЕ

Биодизельное топливо является относительно новым и весьма перспективным источником энергии [1]. В последние годы оно получает все большее распространение как аналог дизельного топлива нефтяного происхождения [2]. Наиболее широко используется биодизельное топливо типа Б-20, которое содержит до 20% биологического топлива, полученного из растительных или животных источников, и 80% дизельного топлива нефтяного происхождения [3, 4]. Это обусловлено тем, что биодизельное топливо Б-20 не требует изменений в конструкции двигателей и имеет аналогичные эксплуатационные характеристики.

В основном биотопливо получают по реакции переэтерификации триглицеридов жирных кислот, полученных из растительных или животных жиров [5, 6]. Эта реакция протекает между триглицеридами жирных кислот и одноатомными

спиртами, чаще всего с метанолом в присутствии различных катализаторов. В качестве катализаторов переэтерификации могут выступать как соли металлов [7], так и кислоты [8], и ферменты [9]. Также в последнее время активно разрабатываются технологии некаталитического производства биодизельного топлива, когда спирт подается в виде сверхкритического флюида [10]. Однако наибольшее распространение в качестве катализаторов получили гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов, таких как натрий, калий, кальций и магний [11]. В присутствии этих соединений реакция переэтерификации протекает наиболее быстро и полно [12]. Гидроксид добавляют к реакционной смеси, содержащей триглицериды жирных кислот и спирт. Эту смесь нагревают и перемешивают в течение определенного времени. При этом происходит разрушение триглицеридов жирных кислот и образование соответствующих эфиров. После переэтерификации такие

водорастворимые компоненты смеси, как непрореагировавший спирт, глицерин и избыток катализаторов, извлекают методом жидкостной экстракции с использованием больших объемов воды [13]. При этом содержание катализаторов в конечном продукте строго регламентировано [14]. Это связано с тем, что катализаторы могут способствовать разложению биодизельного топлива [15]. Суммарное содержание кальция и магния или натрия и калия должно быть менее 5 мг/кг [EN 14214].

Для определения данных соединений чаще всего используют пламенную атомно-абсорбционную спектрометрию (ПААС) и атомно-эмиссионную спектроскопию с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС). Как правило, спектральные методы требуют предварительной обработки биодизельного топлива для устранения эффектов матрицы образца. Для предварительной обработки топлива было предложено несколько подходов. Первый основан на жидкостно-жидкостной экстракции аналитов в водный раствор минеральной кислоты [15–20]. Ограничением этого подхода является образование стабильных и трудно разрушаемых эмульсий во время предварительной обработки образцов. Другой подход предполагает минерализацию образца под действием микроволнового излучения [21–23]. Такой подход позволяет полностью минерализовать органическую матрицу образца. Однако подход требует применения агрессивных окислительных смесей на основе азотной кислоты и перексида водорода. Кроме того, этот подход требует много времени и специальных микроволновых систем. Также, при микроволновой минерализации наблюдается выделение большого количества оксидов азота. Третий подход основан на образовании микроэмульсий. Для этого образец биодизельного топлива смешивают с водным раствором минеральной кислоты, спиртом и поверхностно-активным веществом [24–26]. Четвертый подход предполагает разбавление образца подходящим органическим растворителем, таким как ксилол или керосин [27–31]. Формирование микроэмульсии и подходы, основанные на разбавлении, требуют больших объемов растворителей, что приводит к нежелательному эффекту разбавления.

Таким образом, все представленные в литературе методы пробоподготовки для элементного анализа биотоплива имеют различные преимущества и недостатки, однако почти все они требуют либо легколетучих, горючих, либо токсичных органических растворителей, либо неорганических кислот и окислителей, таких как пероксид водорода. Это не позволяет говорить об этих процедурах с точки зрения зеленой химии. Автоматизация химического анализа биодизельного топлива позволяет значительно снизить расход таких

растворителей, но не исключает их использования полностью [32–34]. Поэтому важной задачей при разработке методик анализа биодизельного топлива является поиск новых, экологически безопасных растворителей и реагентов.

Разработка более быстрых, простых, менее дорогих и экологически безопасных методов пробоподготовки очень важна для контроля качества топлива. В последнее время в качестве зеленой альтернативы традиционным токсичным органическим растворителям и агрессивным минеральным кислотам при пробоподготовке были предложены глубокие эвтектические растворители (ГЭР) [35–41]. ГЭР в основном состоят из двух или более веществ, способных образовывать между собой водородные связи, что приводит к значительному снижению температуры плавления таких систем по сравнению с исходными компонентами. При этом в научной литературе нет работ посвященных использованию эвтектических соединений для извлечения металлов из биодизельного топлива.

В данном исследовании впервые представлен “зеленый” подход для быстрого и чувствительно-го определения катализаторов (натрий, калий, кальций и магний) в образцах биодизельного топлива методом П-ААС, с предварительным извлечением аналитов под действием ультразвука с использованием гидрофильного эвтектического растворителя. Процедура не требует опасных и летучих органических растворителей, а также микроволнового разложения образцов биодизеля, и ее можно рассматривать как доступную для промышленных лабораторий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Все реагенты, использованные в работе, имели квалификацию ч. д. а. и использовались без дополнительной очистки. Использовалась сверхчистая вода (удельное сопротивление Milli-Q Millipore 18.2 Мксм см⁻¹). Перекись водорода, метанол, гидроксид натрия, хлорид холина, лимонную, винную, яблочную, щавелевую, малоновую и молочную кислоты были приобретены у ООО “Вектон”, Россия. Азотную кислоту (Лен Реактив, Россия) перед использованием очищали на установке для перегонки (Shimadzu, Япония).

Образцы биотоплива получали по реакции переэтерификации различного сырья (подсолнечного, рапсового и кукурузного масел) с метанолом в присутствии гидроксида натрия. Для этого 300 мл масла, 500 мл метанола и 10 г гидроксида натрия перемешивали в круглодонной колбе при нагревании при 50°C в течение 6 ч. После этого водорастворимые компоненты (глицерин, остатки катализатора и метанола) экстрагировали водой до нейтрального pH водной фазой. Затем

смесь сушили с использованием молекулярных сит (3A, Sigma-Aldrich) в течение 2 дней. После этого смесь фильтровали через бумажный фильтр и смешивали с нефтяным дизельным топливом в соотношении 1 : 4 (м/м) для получения биодизельного топлива Б-20. Остаточное содержание металлов определяли методом ИСП-АЭС после микроволновой минерализации [21]. Рабочий раствор биодизельного топлива, содержащий соединения натрия, калия, кальция и магния (5 мг/кг) готовили растворением 2-этилгексаноатов данных элементов (ABCR, Германия) в приготовленном биодизеле Б-20.

Все эвтектические растворители готовили путем смешивания хлорида холина и донора водородных связей (лимонную, винную, щавелевую, малоновую, яблочную или молочнокислоты) в мольном соотношении 1 : 1 (моль/моль) при нагревании до получения гомогенных жидкостей. Для снижения вязкости растворителей к ним добавляли дистиллированную воду (10 мас. %) [42–44].

Оборудование. Для определения металлов в экстрактах использовали спектрометр П-ААС! АА-7000 (Shimadzu, Япония). Для реализации методики сравнения использовали микроволновую установку MDS-12 (Sineo, Китай) и спектрометр ИСП-ОЕС с индуктивно связанной плазмой (ICPE-9000, Shimadzu, Япония). Для определения воды в ГЭР использовали кулонометр (831 KF, Metrohm, Швейцария).

Процедура. Для извлечения металлов 200 мг ГЭР (холина хлорид/молочная кислота, 10 мас. % воды) и 5 г пробы биодизеля смешивали в полипропиленовом флаконе. Затем смесь помещали в ультразвуковую ванну (35 кГц, Сапфир, Россия) на 10 мин при 50°C. При этом образовывалась эмульсия пробы за счет диспергирования мелких капель ГЭР в фазе топлива. После смесь центрифугировали 5 мин при 5000 об/мин. После этого нижнюю фазу ГЭР (100 мг) отбирали, переносили в другой флакон и добавляли 3 мл особо чистой воды. После перемешивания полученный раствор анализировали методом п-!ААС.

Процедура сравнения. Микроволновое разложение образцов биодизельного топлива [21] использовалось для проверки правильности полученных результатов. Для этого 0.5 г образца топлива помещали в тefлоновый флакон для разложения. Во флакон добавляли 4 мл азотной кислоты (60%) и 3 мл пероксида водорода (30%). Флакон оставляли на 15 мин, после чего помещали в микроволновую установку и образец разлагали по программе, установленной в табл. 1. После минерализации образца полученный раствор нейтрализовали раствором аммиака и анализировали с помощью ИСП-АЭС.

Таблица 1. Условия микроволнового разложения для предварительной обработки образцов биодизельного топлива

Мощность, Вт	Скорость нагрева, Вт/мин	Время, мин
300	10	15
450	5	20
0	0	20

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

В данной работе исследованы глубокие эвтектические растворители на основе хлорида холина и карбоновых кислот для выделения натрия, калия, кальция и магния из биодизельного топлива. Хлорид холина был выбран в качестве акцептора водородной связи, поскольку это дешевый, экологически безопасный и доступный реагент. Карбоновые кислоты были выбраны в качестве доноров водородных связей для образования эвтектических растворителей благодаря их хелатирующим свойствам, доступности и безопасности [41]. Для разделения аналитов исследовали различные карбоновые кислоты, такие как малоновая, щавелевая, яблочная, винная, лимонная и молочная кислоты. Для изучения влияния природы донора водородной связи на эффективность экстракции 500 мг ГЭР и 5 г образца (5 мг/кг металлов) помещали в полипропиленовую пробирку. Смесь помещали в ультразвуковую ванну (35 кГц, 50°C) на 30 мин. После экстракции смесь центрифугировали (5 мин, 6000 об/мин) и анализировали фазу ГЭР после разбавления методом !ПААС. Низкая эффективность извлечения кальция и магния была обнаружена при использовании ГЭР на основе щавелевой, винной и яблочной кислот (рис. 1), предположительно, это связано с осаждением оксалатов, малатов и тартратов данных металлов. Максимальная эффективность экстракции и низкое относительное стандартное отклонение (СКО) наблюдались при использовании молочной кислоты в качестве донора водородных связей. Сольватация ионов натрия и калия в фазе ГЭР была основной движущей силой массопереноса катионов из биодизельной фазы в фазу ГЭР. Молочная кислота содержит гидроксильные группы, что может быть причиной образования хелатных комплексов и образования более стабильных соединений в фазе ГЭР. Образование хелатных комплексов многозарядных катионов (кальция и магния) с карбоновой кислотой является основной движущей силой эффективного массопереноса.

Для достижения максимальной степени концентрирования аналитов и снижения расхода ГЭР изучали влияние массы ГЭР. Масса ГЭР на основе хлорида холина и молочной кислоты ва-

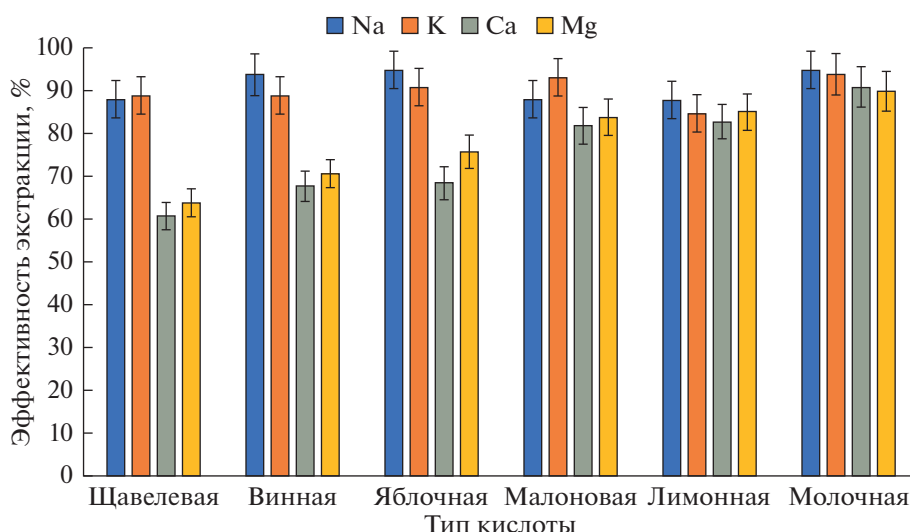


Рис. 1. Влияние типа карбоновой кислоты на эффективность экстракции металлов (концентрация металлов 5 мг/кг, масса ГЭР 500 мг, масса образца 500 г, температура экстракции 50°C, время экстракции 30 мин).

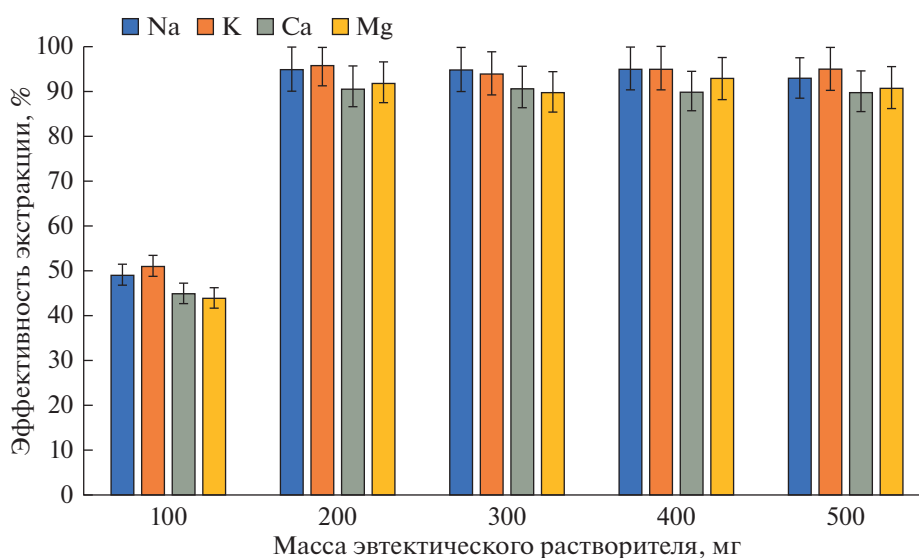


Рис. 2. Влияние массы ГЭР на эффективность экстракции металлов (концентрация металлов 5 мг/кг, масса образца 500 г, температура экстракции 50°C, время экстракции 30 мин).

рыровала в диапазоне от 100 до 500 мг при фиксированной массе пробы 5 г. Установлено, что минимальная масса ГЭР, обеспечивающая количественное извлечение аналитов, составляла 200 мг. Это связано с тем, что при меньшей массе экстрагента становится трудно воспроизводимо отобрать фазу экстрагента. Таким образом, в качестве оптимальной была выбрана масса ГЭР 200 мг, обеспечивающая минимальный расход ГЭР и удовлетворительные значения СКО (рис. 2).

Поскольку и само биодизельное топливо, и ГЭР являются вязкими жидкостями, массоперенос может занимать продолжительное время. Для

интенсификации процесса массообмена изучали влияние температуры и времени на скорость извлечения металла. Для этого 5 г биодизельного топлива и 200 мг ГЭР смешивали и помещали в ультразвуковую ванну при различных температурах от 30 до 50°C. Время экстракции варьировалось от 5 до 30 мин. Установлено, что повышение температуры оказывает существенное влияние на эффективность экстракции. Удовлетворительное выделение металлов достигается при 50°C и 10 мин (рис. 3, 4).

В оптимальных условиях получены аналитические характеристики предлагаемой процедуры.

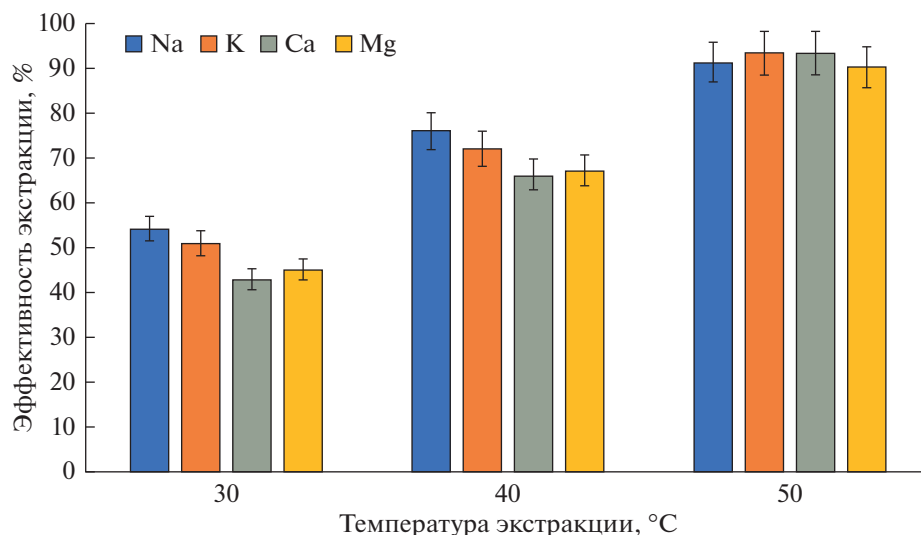


Рис. 3. Влияние температуры на эффективность экстракции металлов (концентрация металлов 5 мг/кг, масса ГЭР 200 мг, масса образца 5.00 г, время экстракции 30 мин).

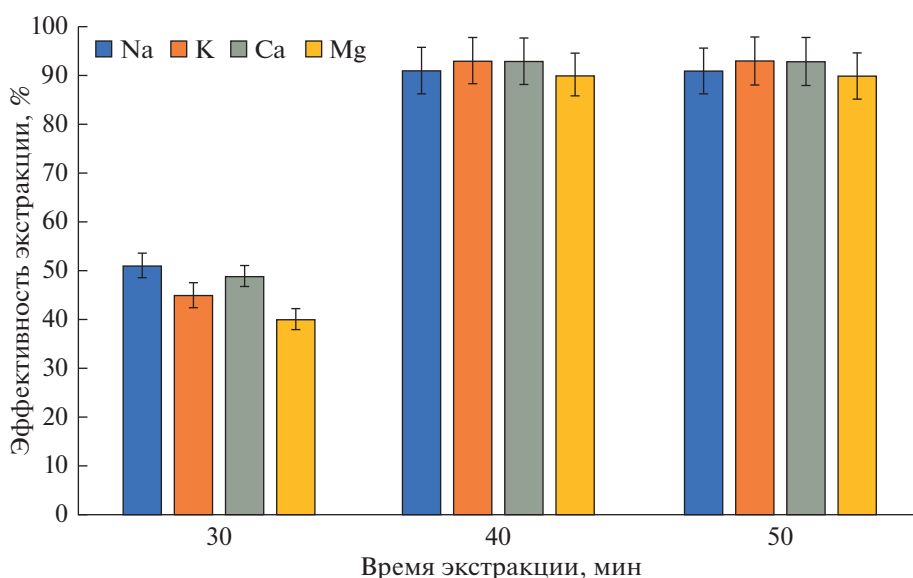


Рис. 4. Влияние времени на эффективность экстракции металлов (концентрация металлов 5 мг/кг, масса ГЭР 200 мг, масса пробы 5.00 г, температура экстракции 50°C).

Для этого были оценены такие параметры, как пределы обнаружения (рассчитанные как трехкратное стандартное отклонение фона), пределы количественного определения (рассчитанные как десятикратное стандартное отклонение фона), линейные диапазоны, значения эффективности экстракции, время пробоподготовки. Пределы обнаружения и пределы количественного определения составили 0.03 и 0.1 мг/кг для всех металлов. Линейные диапазоны составляли от 0.1 до 10 мг/кг для всех металлов. Были получены линейные калибровочные диапазоны с коэффици-

ентами детерминации больше 0.995. Значения степени извлечения составили 95–98%. Время подготовки образцов не превышало 10 мин. Точность рассчитывалась с точки зрения повторяемости в течение дня (эксперименты повторялись 5 раз) и повторяемости в течение дня (5 разных дней) с использованием образцов биодизельного топлива (5 мг/кг металлов). Внутринева воспроизводимость, измеренная как относительное стандартное отклонение, составила менее 4%, а внутринева воспроизводимость — менее 10%.

Таблица 2. Определение катализаторов в реальных образцах биодизельного топлива Б-20 ($n = 5$, $P = 0.95$, $F = 5.05$, $t = 2.57$)

Источник биологического топлива	Катализатор	Введено, мг/кг	Найдено, мг/кг ААС	Найдено, мг/кг ИСП-ОЭС	F -тест	t -тест
Подсолнечник	Na	—	0.31 ± 0.01	0.32 ± 0.01	2.13	0.81
		1.00	1.34 ± 0.02	1.32 ± 0.02	2.12	0.58
	K	—	<0.03	<0.03	—	—
		1	1.02 ± 0.02	1.01 ± 0.01	1.25	0.65
	Ca	—	<0.03	<0.03	—	—
		1.00	1.08 ± 0.03	0.90 ± 0.02	2.56	1.04
	Mg	—	<0.03	<0.03	—	—
		1.00	1.04 ± 0.02	1.05 ± 0.01	0.77	1.01
Рапс	Na	—	2.12 ± 0.02	2.15 ± 0.01	2.65	1.05
		2.00	4.12 ± 0.02	4.15 ± 0.03	1.14	1.06
	K	—	<0.03	<0.03	—	—
		2.00	2.13 ± 0.02	2.21 ± 0.01	3.71	0.76
	Ca	—	<0.03	<0.03	—	—
		2.00	2.20 ± 0.02	2.20 ± 0.02	1.43	1.56
	Mg	—	<0.03	<0.03	—	—
		2.00	2.12 ± 0.03	2.19 ± 0.02	3.65	1.17
Кукуруза	Na	—	0.67 ± 0.01	0.72 ± 0.01	3.56	0.87
		0.50	1.12 ± 0.02	1.16 ± 0.01	4.14	1.54
	K	—	<0.03	<0.03	—	—
		0.5	0.50 ± 0.01	0.51 ± 0.01	1.01	0.65
	Ca	—	<0.03	<0.03	—	—
		0.5	0.51 ± 0.02	0.52 ± 0.01	1.43	2.01
	Mg	—	<0.03	<0.03	—	—
		0.5	0.52 ± 0.01	0.51 ± 0.01	1.32	0.89

Разработанная процедура была использована для анализа реальных проб биодизельного топлива, полученных из подсолнечного, рапсового и кукурузного масел. Правильность получаемых результатов была подтверждена референтной методикой с использованием ИСП-ОЭС. Полученные результаты представлены в табл. 2. Натрий был обнаружен во всех реальных образцах биодизельного топлива, поскольку в качестве катализатора синтеза использовался гидроксид натрия.

Точность разработанной методики была подтверждена критерием Стьюдента. Парный t -критерий показал, что содержания металлов, найденные по разработанной процедуре, незначительно отличаются от полученных по референтной процедуре при доверительной вероятности 95%. Аналитические результаты также сравнивались с использованием F -теста. F -значения ≤ 5.05 указывают на незначительную разницу в точности между обеими процедурами при доверительном уровне 95%.

ВЫВОДЫ

В настоящей работе были исследованы глубокие эвтектические растворители на основе хлорида холина и карбоновых кислот (лимонной, винной, яблочной, щавелевой, малоновой и молочной) для извлечения катализаторов (натрий, калий, кальций, магний) из образцов биодизельного топлива и их определения методом ААС. Показано, что все исследованные карбоновые кислоты обеспечивают сопоставимую эффективность извлечения натрия и калия. Для извлечения кальция и магния решающую роль сыграла природа карбоновой кислоты. Комплексообразование кальция и магния с молочной кислотой позволило улучшить массообмен. Процедура микроэкстракции была разработана для определения катализаторов в реальных образцах биодизельного топлива различной природы. Процедура ультразвуковой микроэкстракции предполагает дисперсионную жидкостно-жидкостную микроэкстрак-

цию катализаторов в ГЭР на основе хлорида холина и молочной кислоты. Процедуру можно считать зеленой (без токсичных растворителей и минеральных кислот), быстрой (15 мин) и простой.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Президента России (проект № МК-806.2022.1.3). Научные исследования частично выполнены в ресурсном центре СПбГУ “Методы анализа состава веществ”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Singh D., Sharma D., Soni S.L., Sharma S., Kumar Sharma P., Jhalani A. A Review on Feedstocks, Production Processes, and Yield for Different Generations of Biodiesel // *Fuel* 2020. V. 262 (July 2019). 116553. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116553>
2. Van Gerpen J. Biodiesel Processing and Production // *Fuel Process. Technol.* 2005. V. 86 (10). P. 1097. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2004.11.005>
3. Knothe G., Razon L.F. Biodiesel Fuels // *Prog. Energy Combust. Sci.* 2017. V. 58. P. 36. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2016.08.001>
4. Chiriac R., Apostolescu N. Emissions of a Diesel Engine Using B20 and Effects of Hydrogen Addition // *Int. J. Hydrogen Energy* 2013. V. 38 (30). P. 13453. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.07.095>
5. Fabiano B., Reverberi A.P., Del Borghi A., Dovi V.G. Biodiesel Production via Transesterification: Process Safety Insights from Kinetic Modeling // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2012. V. 46(6). P. 673. <https://doi.org/10.1134/S0040579512060097>
6. Kirillov V.A., Shigarov A. B. Biofuels as a Promising Source of Hydrogen for Fuel Cell Power Plants // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2016. V. 50(4). P. 351. <https://doi.org/10.1134/S0040579516040369>
7. Semwal S., Arora A.K., Badoni R.P., Tuli D.K. Biodiesel Production Using Heterogeneous Catalysts // *Biore Sour. Technol.* 2011. V. 102(3). P. 2151. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.10.080>
8. Song X.L., Fu X.B., Zhang C.W., Huang W.Y., Zhu Y., Yang J., Zhang Y.M. Preparation of a Novel Carbon Based Solid Acid Catalyst for Biodiesel Production via a Sustainable Route // *Catal. Letters* 2012. V. 142(7). P. 869. <https://doi.org/10.1007/s10562-012-0840-2>
9. Ranganathan S.V., Narasimhan S.L., Muthukumar K. An Overview of Enzymatic Production of Biodiesel // *Bioresour. Technol.* 2008. V. 99(10). P. 3975. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.04.060>
10. Shaah M.A., Hossain M.S., Allafi F., Ab Kadir M.O., Ahmad M.I. Biodiesel Production from Candlenut Oil Using a Non-Catalytic Supercritical Methanol Transesterification Process: Optimization // *Kinetics, and Thermodynamic Studies, RSC Adv.* 2022. V. 12(16). P. 9845. <https://doi.org/10.1039/d2ra00571a>
11. Jamil F., Murphin Kumar P.S., Al-Haj L., Tay Zar Myint M., Al-Muhtaseb A.H. Heterogeneous Carbon-Based Catalyst Modified by Alkaline Earth Metal Oxides for Biodiesel Production: Parametric and Kinetic Study // *Energy Convers. Manag.* X 2021. V. 10 (March 2020). 100047. <https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2020.100047>
12. Mahloujifar M., Mansournia M. A Comparative Study on the Catalytic Performances of Alkali Metals-Loaded KAlSiO₄ for Biodiesel Production from Sesame Oil // *Fuel* 2021. V. 291 (March 2020). 120145. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120145>
13. Chanakaewsomboon I., Phoungthong K., Palamanit, A., Seechamnaturakit V., Cheng C.K. Biodiesel Produced Using Potassium Methoxide Homogeneous Alkaline Catalyst: Effects of Various Factors on Soap Formation. *Biomass Convers // Biorefinery* 2021. V. 23. P. 12. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01787-1>
14. Santos T., Gomes J.F., Puna J., Liquid-Liquid Equilibrium for Ternary System Containing Biodiesel, Methanol and Water // *J. Environ. Chem. Eng.* 2018. V. 6 (1). P. 984. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.12.068>
15. Shishov A., Trufanov I., Nechaeva D., Bulatov A. A Reversed-Phase Air-Assisted Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Coupled with Colorimetric Paper-Based Analytical Device for the Determination of Glycerol // *Calcium and Magnesium in Biodiesel Samples, Microchem. J.* V. 2019. P. 150. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.104134>
16. Caland A.L.B. de, Silveira E.L.C., Tubino M., Determination of Sodium, Potassium, Calcium and Magnesium Cations in Biodiesel by Ion Chromatography vol. *Anal. Chim. Acta* 2012. V. 718. P. 116. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.12.062>
17. Sako A.V.F., Spudeit D.A., Dupim M., Filho W.P.O., Saint'Pierre T.D., de Oliveira M.A.L., Micke G.A. Dual-Opposite End Multiple Injection Method Applied to Sequential Determination of Na⁺, K⁺, Ca⁺², Mg⁺² Ions and Free and Total Glycerol in Biodiesel by Capillary Zone Electrophoresis // *J. Chromatogr. A* 2018. V. 1570. P. 148. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2018.07.079>
18. Pereira F.M., Brum D.M., Lepri F.G., Cassella R.J. Extraction Induced by Emulsion Breaking as a Tool for Ca and Mg Determination in Biodiesel by Fast Sequential Flame Atomic Absorption Spectrometry (FS-FAAS) Using Co as Internal Standard, *Microchem // J.* 2014. V. 117. P. 172. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2014.06.026>
19. Lourenço E.C., Eyng E., Bittencourt P.R.S., Duarte F.A., Picoloto R.S., Flores É.L.M. A Simple, Rapid and Low Cost Reversed-Phase Dispersive Liquid-Liquid Microextraction for the Determination of Na, K, Ca and Mg in Biodiesel // *Talanta* 2019. V. 199 (September 2018). P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.02.054>
20. Nogueira Da Silva, K.R., Greco A.D.S., Corazza M.Z., Raposo J.L. Feasibility of Dispersive Liquid-Liquid Microextraction to Determine Ca, Mg, K, and Na in Biodiesel by Atomic Spectrometry // *Anal. Methods* 2018. V. 10(26). P. 3284. <https://doi.org/10.1039/c8ay00770e>
21. Iqbal A.J., Carney W.A., LaCaze S., Theegala C.S. Metals Determination in Biodiesel (B100) by ICP-OES with Microwave Assisted Acid Digestion // *Open Anal. Chem. J.* 2010. V. 4(1). P. 18. <https://doi.org/10.2174/1874065001004010018>
22. Alves B.S.F., Carvalho F.I.M., Cruz A.S., Dantas Filho H.A., Dantas K.G.F. Determination of Ca, Mg, Na, and K in Biodiesel of Oilseed from Northern Brazil // *Rev. Virtual Quim.* 2018. V. 10 (3). P. 542. <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20180041>

23. Almeida J.M.S., Dornellas R.M., Yotsumoto-Neto S., Ghisi M., Furtado J.G.C., Marques E.P., Aucélio R.Q., Marques A.L.B. A Simple Electroanalytical Procedure for the Determination of Calcium in Biodiesel // *Fuel* 2014. V. 115. P. 658.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.07.088>
24. Lyra A.F.H., Carneiro M.T.W.D., Brandão G.P., Pessoa H.M., de Castro E.V. Determination of Na, K, Ca and Mg in Biodiesel Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry (F AAS) Using Microemulsion as Sample Preparation // *Microchem. J.* 2010. V. 96(1). P. 180.
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2010.03.005>
25. Amais R.S., Garcia E.E., Monteiro M.R., Nóbrega J.A. Determination of Ca, Mg, and Zn in Biodiesel Microemulsions by FAAS Using Discrete Nebulization // *Fuel* 2012. V. 93. P. 167.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.10.042>
26. De Jesus A., Zmozinski A.V., Barbará J.A., Vale M.G.R., Silva M.M. Determination of Calcium and Magnesium in Biodiesel by Flame Atomic Absorption Spectrometry Using Microemulsions as Sample Preparation // *Energy and Fuels* 2010. V. 24(3). P. 2109.
<https://doi.org/10.1021/ef9014235>
27. Soares A.S., Fernandes G.M., Moraes L.M.B., Batista A.D., Rocha F.R.P. Single-Phase Determination of Calcium and Magnesium in Biodiesel Using Smartphone-Based Digital Images // *Fuel* 2022. V. 307 (April 2021). P. 2.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121837>
28. Magalhães M., Barros A., Oliveira A., Silva A., Villa R. Dissolution in Ethanol as a Sample Preparation Procedure for Determination of Metals in Biodiesel by FAAS // *Curr. Anal. Chem.* 2013. V. 10(1). P. 166.
<https://doi.org/10.2174/1573411011410010015>
29. Edlund M., Visser H., Heitland P. Analysis of Biodiesel by Argon-Oxygen Mixed-Gas Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 2002. V. 17(3). P. 232.
<https://doi.org/10.1039/b111476j>
30. Shishov A.Y., Nikolaeva L.S., Moskvina L.N., Bulatov A.V. Fully Automated Spectrophotometric Procedure for Simultaneous Determination of Calcium and Magnesium in Biodiesel // *Talanta* 2015. V. 135. P. 231
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.12.014>
31. Fortunato F.M., Bechlin M.A., Neto J.A.G., Donati G.L., Jones B.T. Internal Standard Addition Calibration: Determination of Calcium and Magnesium by Atomic Absorption Spectrometry // *Microchem. J.* 2015. V. 122. P. 63.
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2015.04.009>
32. Shishov A., Zabrodin A., Moskvina L., Andruch V., Bulatov A. Interfacial Reaction Using Particle-Immobilized Reagents in a Fluidized Reactor. Determination of Glycerol in Biodiesel // *Anal. Chim. Acta* 2016. V. 914. P. 75.
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2016.02.004>
33. Shishov A., Penkova A., Zabrodin A., Nikolaev K., Dmitrenko M., Ermakov S., Bulatov A. Vapor Permeation-Stepwise Injection Simultaneous Determination of Methanol and Ethanol in Biodiesel with Voltammetric Detection // *Talanta* 2016. V. 148. P. 666.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.05.041>
34. Vakh C.S., Bulatov A.V., Shishov A.Y., Zabrodin A.V., Moskvina L.N. Determination of Silicon, Phosphorus, Iron and Aluminum in Biodiesel by Multicommutated Stepwise Injection Analysis with Classical Least Squares Method // *Fuel* 2014. V. 135. P. 23
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.06.059>
35. Samarov A.A., Smirnov M.A., Sokolova M.P., Toikka A.M. Liquid-Liquid Equilibrium Data for the System N-Octane + Toluene + DES at 293.15 and 313.15 K and Atmospheric Pressure // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2018. V. 52(2). P. 258–263.
<https://doi.org/10.1134/S0040579518020148>
36. Samarov A.A., Shishaeva L.M., Toikka A.M. Phase Equilibria and Extraction Properties of Deep Eutectic Solvents in Alcohol–Ester Systems // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2020. V. 54(4). P. 551.
<https://doi.org/10.1134/S0040579520040259>
37. Samarov A.A., Toikka M.A., Toikka A.M. Phase Equilibria in Alcohol–Ester Systems with Deep Eutectic Solvents Based on Choline Chloride at 293.15 and 313.15 K // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2021. V. 55(2). P. 290.
<https://doi.org/10.1134/S004057952102010X>
38. Zinov'eva I.V., Fedorov A.Y., Milevskii N.A., Zakhodyaeva Y.A., Voshkin A.A. A Deep Eutectic Solvent Based on Choline Chloride and Sulfosalicylic Acid: Properties and Applications // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2021. V. 55(3). P. 371–379.
<https://doi.org/10.1134/S0040579521030246>
39. Zinov'eva I.V., Fedorov A.Y., Milevskii N.A., Zakhodyaeva Y.A., Voshkin A.A. Dissolution of Metal Oxides in a Choline Chloride–Sulfosalicylic Acid Deep Eutectic Solvent // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2021. V. 55(4). P. 663.
<https://doi.org/10.1134/S0040579521040370>
40. Milevsky N.A., Zinov'eva I.V., Zakhodyaeva Y.A., Voshkin A.A. Extractive Separation of Co/Ni Pair With the Deep Eutectic Solvent Aliquat 336/Timol // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2022. V. 56(1). P. 45.
<https://doi.org/10.1134/s0040579522010080>
41. 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 (February), 107456.
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2022.107456>
42. Vílková M., Płotka-Wasyłka J., Andruch V. The Role of Water in Deep Eutectic Solvent-Base Extraction. *J. Mol. Liq.* 2020. V. 304. P. 343.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112747>
43. Chromá R., Vílková M., Šepa I., Makoš-Chetkowska P., Andruch V. Investigation of Tetrabutylammonium Bromide–Glycerol-Based Deep Eutectic Solvents and Their Mixtures with Water by Spectroscopic Techniques // *J. Mol. Liq.* 2021. 330. P. 13.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115617>
44. Makoš-Chetkowska P., Chromá R., Andruch V. Closer Look into the Structures of Tetrabutylammonium Bromide–Glycerol-Based Deep Eutectic Solvents and Their Mixtures with Water // *J. Mol. Liq.* 2021. V. 338. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116676>