

УДК 543.544

АНАЛИЗ ВОЗДУШНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Ю. С. Другов, В. Г. Березкин

Рассмотрены хроматографические методы анализа загрязнений в воздухе, включая основные этапы определения от отбора пробы до оценки результатов анализа. При рассмотрении отдельных этапов анализа и различных методов проанализированы часто встречающиеся затруднения и ограничения.

Обзор составлен на основании работ, опубликованных в 1965—1978 гг.
Библиография — 398 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1884
II. Отбор проб воздуха	1885
III. Детекторы. Калибровка	1892
IV. Особенности качественного и количественного анализа микропримесей вредных веществ в воздухе	1896
V. Анализ неорганических веществ	1898
VI. Анализ органических веществ	1902
VII. Заключение	1909

I. ВВЕДЕНИЕ

Загрязнение окружающей среды и особенно воздушного бассейна, превратившееся во многих странах в серьезную и международную проблему, ставит перед аналитической химией важные и сложные задачи анализа многокомпонентных смесей различных загрязнителей воздуха, компоненты которых находятся в следовых концентрациях. Для анализа воздушных загрязнений в настоящее время применяется практически весь арсенал физических и химических методов, которыми располагает аналитическая химия¹. Высокая чувствительность и чрезвычайно высокая селективность сделали газовую хроматографию одним из основных методов анализа в промышленно-санитарной химии и химии атмосферы.

Важность проблемы анализа воздушной среды во многом определяет большое количество публикаций по этой тематике, которое неуклонно возрастает^{2, 3}. В 1968 г. опубликован подробный обзор⁴, в котором проанализированы достигнутые успехи газовой хроматографии в области атмосферной химии за 10 лет ее применения. Позднее появилось еще несколько обзоров и монографий, посвященных газохроматографическому анализу атмосферных загрязнений^{5, 6} и хроматографическому определению вредных веществ в воздухе производственных помещений (промышленном воздухе)⁷. Данный обзор включает материалы, опубликованные в период с 1965 по 1978 г.

В настоящее время проблема газохроматографического разделения сложных смесей веществ часто не вызывает особых трудностей. Применение неподвижных фаз высокой селективности (особенно в микронадсадочных капиллярных колонках), а также капиллярных колонок с

эффективностью разделения $\geq 200\,000$ теоретических тарелок позволяет разделять и анализировать сложные смеси органических и неорганических соединений, состоящие из нескольких сот компонентов. Другим немаловажным достоинством этого метода является его чрезвычайно высокая чувствительность, позволяющая определять микроконцентрации вещества на уровне $10^{-10}\%$ *.

Тем не менее и метод газовой хроматографии сталкивается с определенными трудностями при анализе микропримесей некоторых токсичных веществ в воздухе. Поскольку предельно допустимые концентрации (ПДК) для наиболее токсичных химических соединений в воздухе производственных помещений составляют $0,01\text{--}0,001\text{ mg/m}^3$, т. е. около $10^{-7}\text{--}10^{-8}\%$, в анализируемой пробе воздуха объемом 1—10 мл должно содержаться не более $10^{-10}\text{--}10^{-12}\text{ g}$ вещества. Это количество находится на уровне предельных возможностей многих хроматографических детекторов, применяемых для анализа воздуха⁸. В атмосферном воздухе ПДК вредных веществ примерно в 10 раз ниже. Если еще учесть потери анализируемых веществ при отборе пробы, ее обработке, вводе в хроматограф и хроматографировании, проблема недостаточной чувствительности анализа становится особенно острой.

Еще одной важной проблемой является качественный анализ многокомпонентных смесей, поскольку в загрязненном воздухе как правило содержатся сложные композиции химических соединений различных классов. Значительно осложняет хроматографический анализ и быстрое изменение состава анализируемого воздуха (особенно атмосферного) под влиянием метеорологических условий и происходящих в атмосфере фотохимических реакций попадающих в воздух соединений под действием солнечной радиации.

Газохроматографический анализ микропримесей включает следующие стадии:

1. Отбор пробы. Хранение пробы.
2. Концентрирование компонентов.
3. Обработка пробы и ввод ее в хроматограф.
4. Хроматографическое разделение компонентов пробы.
5. Детектирование, а также периодически проводятся
 - а) калибровка хроматографа (детектора);
 - б) качественный и количественный анализ микропримесей.

II. ОТБОР ПРОБ ВОЗДУХА

Отбор проб (концентрирование микропримесей) является одной из главных проблем при анализе загрязненного воздуха, что связано с недостаточной чувствительностью детекторов и с наличием активных мест, способных сорбировать примеси, в хроматографической аппаратуре (коммуникации хроматографа, колонки) и в используемых сорбентах. К обогащению пробы при концентрации микропримесей на уровне $10^{-4}\text{--}10^{-5}\%$ часто прибегают и при работе с высокочувствительными ионизационными детекторами. Обычно при этом бывает достаточно сконцентрировать примеси из 1 л анализируемого воздуха. К такому приему прибегают также из-за невозможности прямого анализа газообразной пробы на капиллярных колонках и в некоторых других случаях.

Существующие методы отбора проб воздуха можно разделить на четыре группы: 1) отбор в различные контейнеры; 2) аспирирование

* Здесь и далее приведены концентрации в весовых процентах.

воздуха через растворитель, удерживающий примеси; 3) поглощение вредных примесей из воздуха сорбентами и 4) вымораживание примесей в охлаждаемой ловушке с инертной насадкой или сорбентом. Методы трех последних групп являются методом концентрирования.

Наиболее простым представляется прямой ввод пробы в хроматограф. В этом случае воздух отбирают стеклянным или пластиковым шприцем, а также в газовые пипетки, стальные или стеклянные бутыли, мешки из полимерной пленки и другие контейнеры. При таком отборе удовлетворительные результаты получаются лишь при анализе газообразных проб, содержащих примеси не слишком полярных веществ (легкие углеводороды, окислы углерода, закись азота и т. п.). Малая точность подобных определений связана с тем, что практически очень трудно учесть потери анализируемых веществ, которые в некоторых случаях (анализ агрессивных газов и паров) могут достигать 40%⁹. На стенках контейнеров адсорбируются не только реакционноспособные соединения, но и углеводороды⁴.

Отбор проб анализируемых примесей путем поглощения их подходящим растворителем является одновременно и методом равновесного концентрирования этих соединений. В отличие от отбора проб в контейнеры этот метод характеризуется практически неограниченным диапазоном анализируемых соединений. Кроме того, аспирирование пробы через растворитель позволяет селективно улавливать из воздуха вещества различных классов. Тем не менее отбор в растворитель не очень часто используется при хроматографическом анализе, так как не позволяет достичь очень высокой чувствительности определения. Это связано с тем, что, хотя степень обогащения анализируемых веществ пробы в растворе может быть высокой, для анализа берется лишь небольшая часть поглотительной жидкости (1—10 мкл), т. е. 0,1—0,2% от первоначального объема раствора, который должен быть не менее 3—5 мл. Правда, чувствительность можно повысить повторным концентрированием, например, упаривая раствор после отбора. Однако этим вносится дополнительная ошибка определения из-за летучести растворенных соединений пробы. Чтобы избежать возможных ошибок при анализе примесей, следует учитывать также и летучесть самого растворителя и скорость аспирации воздуха через поглотитель. Для увеличения чувствительности более перспективной может оказаться экстракция растворенных в поглотительной жидкости веществ значительно меньшим объемом селективного растворителя, что является повторным концентрированием. Это обусловлено тем, что в качестве экстрагентов применяются растворители, для которых коэффициент распределения примеси значительно больше, чем коэффициент распределения основного вещества¹⁰.

Особенно широкое применение для газохроматографического анализа воздушных загрязнений нашел метод фронтального неравновесного концентрирования, основанный на полном поглощении тяжелых примесей сорбентами с высокоразвитой поверхностью. Анализируемые вещества собирают в ловушках (колонках), заполненных небольшим количеством сорбента (силикагель, активированный уголь, полимерные сорбенты)^{4, 11}. Затем их десорбируют и разделяют в хроматографической колонке. Расчет минимальной длины ловушки, т. е. длины, на которой полностью удерживаются все анализируемые тяжелые примеси, описан в монографии¹⁰, приведенные в которой уравнения позволяют сформулировать основные требования к параметрам процесса концентрирования и провести анализ различных вариантов. Достоинством фронтального метода концентрирования является возможность быстрого количественного поглощения из воздуха больших количеств приме-

сей (высокая степень обогащения). Кроме того, отбор обычно проводится при температуре окружающей среды (редко при охлаждении). При использовании большинства адсорбентов (активированного угля, графитированной сажи, порапаков) влага не мешает определению, поскольку эти сорбенты гидрофобны. Концентрируя вещества пробы на адсорбентах, можно добиться очень высокой чувствительности определения: часто нет необходимости в прокачивании через ловушку больших объемов воздуха, особенно при работе с чувствительным детектором. В этом случае ловушка скорее выполняет роль пробоотборника, а не концентратора.

Недостатком фронтального метода концентрирования примесей является трудность десорбции поглощенных ловушкой веществ, особенно при нагревании ловушки (т. е. при термодесорбции). Высокая температура десорбции примесей может привести к различного рода нежелательным побочным реакциям, например, при определении нестойких соединений. Поэтому часто более предпочтительным является метод вытеснения (экстракции) примесей подходящим растворителем¹⁰.

В качестве адсорбента при фронтальном концентрировании примесей особенно часто применяется активированный уголь, который при температуре от —60 до +20°С можно с успехом использовать для отбора и концентрирования загрязнителей атмосферного⁴ и промышленного¹² воздуха. Следует отметить, что концентратор с активированным углем имеет очень высокую адсорбционную емкость иочно удерживает микропримеси, что затрудняет их термодесорбцию. Кроме того, уголь реагирует с некоторыми серусодержащими соединениями, а для эффективного улавливания веществ с низким молекулярным весом (этилен, метиленхлорид) требуется глубокое охлаждение ловушки⁴. Тем не менее по данным американских исследователей наиболее оптимальным вариантом хроматографического определения микропримесей органических веществ в воздухе является пропускание больших количеств загрязненного воздуха (около 10 л) через активированный уголь¹³ с последующими десорбцией сорбированных примесей сероуглеродом и анализом полученного экстракта¹⁴. Эффективность адсорбции большинства органических веществ на активированном угле составляет почти 100%, причем на нее не влияет ни объем пробы, ни скорость отбора. Эффективность десорбции органических веществ с углем сероуглеродом в среднем >90%¹⁵ (по данным Национального института профессиональной гигиены (США)¹⁶, она колеблется для разных веществ в пределах 81—100%).

Очень эффективным является улавливание микропримесей из воздуха в колонку с силикагелем при обычной и особенно при низкой температуре. Силикагель широко используется для концентрирования легких и тяжелых углеводородов⁴, а также органических веществ других классов и неорганических веществ¹⁷. Недостатком силикагеля является высокая гидрофильность и неполное улавливание легких углеводородов (до C₈). Так, этилен неполностью сорбируется на силикагеле даже при охлаждении ловушки до —78°С⁴. В этом случае следует применять более эффективные сорбенты, например молекулярные сита, которые являются также одним из лучших адсорбентов для окиси углерода¹⁸. Селективность цеолитов по отношению к различным классам соединений и отдельным веществам позволяет целенаправленно использовать их для концентрирования и идентификации микропримесей¹⁰. Серьезным недостатком этих адсорбентов является трудность десорбции примесей, особенно тяжелых.

Для концентрирования примесей применяется и термическая графитированная сажа, обработанная водородом при высокой температуре. Этот неспецифический адсорбент при низкой температуре позволяет эффективно улавливать из окружающего воздуха микропримеси органических и неорганических веществ, в том числе и реакционноспособные соединения⁹.

Для извлечения из воздуха легколетучих органических веществ применяются также и углеродные молекулярные сита, представляющие собой микропористый уголь высокой чистоты, получаемый термическим разложением поливинилиденхлорида¹¹. Высокая адсорбционная емкость (удельная поверхность около 1000 м²/г), легкость десорбции примесей и высокая термостабильность (адсорбент устойчив до 400°С) делают углеродные сите (карбопаки) ценным материалом для заполнения пробоотборных адсорбционных трубок. Кроме того, карбопаки весьма гидрофобны.

Не поглощают влагу и полимерные сорбенты, которые наряду с активированным углем наиболее часто применяют для концентрирования вредных веществ из воздуха при газохроматографическом анализе¹⁹. Пористые полимерные сорбенты достаточно термостабильны, имеют высокую адсорбционную емкость, позволяют отбирать пробы из воздуха с большой скоростью; природа полимера влияет на селективность поглощения микропримесей, относящихся к различным классам соединений. Недавно для концентрирования из воздуха токсичных примесей стали применять новый высокоэффективный сорбент — «тенакс GC». Этот полимер (2,6-дифенил-*n*-фениленоксид), который в настоящее время часто предпочитают другим адсорбентам²⁰, менее полярен, чем порапаки и хромосорбы, обладает очень высокой термостабильностью и характеризуется неспецифическим типом адсорбции, что важно при десорбции высококипящих органических соединений. Тенакс применяется при температуре до 400°С, он не реагирует с большинством органических веществ, а эффективность адсорбции и десорбции микропримесей для различных классов органических соединений составляет более 90 %. К достоинствам этого полимера, применяемого для анализа самых различных примесей в воздухе, относится возможность высокоскоростного отбора (проба может быть отобрана за 10—20 сек)²¹ и высокая адсорбционная емкость для соединений различного молекулярного веса.

Хорошие результаты при хроматографическом анализе воздуха получены с пробоотборниками, заполненными гидрофобными насадками из поверхностно-модифицированных адсорбентов или модифицированных (например, полиэтиленом) твердых носителей²², которые применяли для анализа веществ с различными температурами кипения, в том числе и для анализа полiarоматических углеводородов.

Одним из вариантов концентрирования микропримесей из воздуха на сорбентах является отбор пробы на движущийся сорбент (так называемый «кипящий» слой). Этот способ обеспечивает более равномерное распределение анализируемых веществ по объему сорбента и большую скорость отбора пробы (до 16 л/мин)¹⁰. Этот метод является вариантом способа равновесного концентрирования.

Описанные выше методы поглощения примесей в концентрирующей ловушке основаны на полном поглощении тяжелых примесей. Принципиально новый метод предложен в работе²³. Газовую пробу пропускали через небольшую колонку-концентратор с соответствующей неподвижной фазой, находящейся при температуре окружающей среды, до «проката» анализируемых примесей. В этих условиях концентрация тяже-

лых примесей в сорбенте по всей длине колонки находится в равновесии с концентрацией их в исходной смеси. Если при фронтальном методе концентрирования отрабатывается лишь часть слоя сорбента, то при равновесном концентрировании примесей рабочим становится весь объем сорбента, находящийся в ловушке; поэтому общее количество поглощаемых в концентраторе примесей в этом методе выше. С аналитической точки зрения метод равновесного концентрирования имеет следующие преимущества: 1) нет необходимости точно замерять объем пропущенного через ловушку газа, достаточно только использовать его в избытке и точно знать температуру концентратора; 2) метод дает возможность селективно повышать чувствительность определения примесей и не сорбировать мешающие определению компоненты путем выбора соответствующего наполнителя; 3) появляется возможность «выравнивать» в ловушке количества индивидуальных компонентов, так как коэффициенты распределения возрастают пропорционально увеличению молекулярного веса и уменьшению давления паров. К недостаткам этого метода относится необходимость термостатирования ловушки с сорбентом и термическая десорбция пробы, которая может быть неполной.

Предложен способ²⁴ газохроматографического анализа атмосферных загрязнений путем насыщения исследуемым воздухом летучей жидкости до равновесного распределения определяемых примесей между двумя фазами (газ — жидкость) и последующего хроматографического определения равновесной концентрации примесей в жидкости. По сравнению с методом равновесного концентрирования микропримесей в испаряющихся жидкостях с последующей термической десорбцией определяемых веществ этот метод имеет следующие преимущества: он не требует знания точного количества поглощающей жидкости, допускает многократное повторение анализа из одной пробы концентратора, а также использует летучие и низкомолекулярные растворители. В ряде случаев целесообразно использовать в качестве растворителя нелетучую жидкость.

Иногда хроматографическому анализу предшествует концентрирование, основанное на конденсации (вымораживании) примесей. После отбора пробы ловушку нагревают, и потоком газа-носителя вытесняют примеси в хроматографическую колонку. Для повышения эффективности конденсации примесей следует увеличить охлаждаемую поверхность ловушки. Этого можно достигнуть увеличением длины концентрирующей трубки или заполнением ее металлическими или стеклянными шариками, колоночным сорбентом или адсорбентом. Учитывая необходимость последующей термодесорбции пробы, в качестве неподвижных фаз для этих сорбентов используют термостабильные жидкости²⁵. Применяя глубокое охлаждение ловушки, можно с помощью пламенно-ионизационного детектора определять микропримеси углеводородов в воздухе на уровне $10^{-8}\%$ ²⁶. При температуре жидкого азота неподвижная фаза работает уже не как растворитель, а как адсорбент с небольшой удельной поверхностью. Иногда жидкую фазу наносят прямо на стенки трубы-концентратора, а сконцентрированные на ней примеси десорбируют при нагревании и снова собирают в ловушке с молекулярными ситами при охлаждении жидким азотом²⁷. Такое двухступенчатое концентрирование позволяет определять очень малые концентрации примесных компонентов в воздухе, например при изучении некоторых биологических субстратов. Оригинальная методика предусматривает отбор пробы непосредственно в хроматографическую колонку, начальная часть которой охлаждается до -78°C ²⁸. При этом три стадии хромато-

графического анализа примесей (отбор, концентрирование и ввод пробы в хроматографическую колонку) заменяются одной операцией.

Серьезным недостатком методов концентрирования, связанных с глубоким охлаждением ловушки-концентратора, является конденсация в ловушках воды, что приводит к резкому уменьшению адсорбционной емкости сорбента. Поэтому при концентрировании примесей перед ловушкой располагают форколонку с реагентом для селективного поглощения паров воды. Трудность выбора осушающего реагента заключается в том, что он должен задерживать лишь пары воды, но легко пропускать другие компоненты анализируемой смеси¹⁰. Для осушки пробы анализируемого воздуха часто применяют прокаленный хлористый кальций и перхлорат магния²⁹. Однако следует помнить, что ангидрон необратимо поглощает нитросоединения, простые эфиры, нитрилы и непредельные углеводороды. Универсальным и доступным осушителем для органических соединений является безводный карбонат калия. Через поглотительные колонки с поташом проходят практически без изменения углеводороды, альдегиды, кетоны, спирты, эфиры и многие другие органические соединения³⁰.

Температура охлаждающей смеси должна быть ниже температуры кипения улавливаемых из воздуха соединений примерно на 150—180° С. Однако слишком низкая температура может привести к образованию аэрозолей, которые недерживаются в ловушке. Поэтому жидкий азот как хладоагент целесообразно использовать, по-видимому, только для улавливания паров соединений, кипящих не выше 100° С¹⁰.

Улавливание из воздуха аэрозолей и твердых частиц имеет свои специфические особенности, связанные с тем, что они не поглощаются обычными сорбентами. Отбор проб аэрозолей, в форме которых находится в воздухе большинство высококипящих углеводородов, а также твердых частиц (пыль, сажа), производят на тонковолокнистые фильтры из стекла, пластиков или керамики³¹. Собранные на фильтре соединения пробы обычно экстрагируют в аппарате Сокслета и анализируют полученный раствор. Аналогичным образом обрабатывают пробы твердых частиц, несущих на своей поверхности в адсорбированном состоянии различные химические соединения. Аэрозоли металлов и некоторых неорганических соединений (окислов, солей) отбирают на фильтры из стекловолокна или на высокодисперсные волокнистые фильтры из полимерных материалов (перхлорвиниловые фильтры марки АФА-В-10).

Значительный вклад в теорию и развитие методов анализа микропримесей* внесли работы советских ученых. Методы хроматографии без газа-носителя, многие из которых впервые предложены и разработаны Жуховицким с сотр.³² и которые называют также высококонцентрационной газовой хроматографией, позволяют в изотермических условиях получить на выходе из колонки концентрированную зону как легких, так и тяжелых примесей. Применение метода хроматографии без газа-носителя, предложенного Жуховицким и Туркельтаубом³³, позволяет усовершенствовать и упростить многие методы анализа примесей. Большое значение при определении примесей в воздухе и других газах имеет метод вакантнохроматографии³⁴. Высокой степени обогащения пробы анализируемыми микропримесями удается достигнуть с помощью теплодинамического метода концентрирования³⁵, основанного на применении периодически передвигаемой вдоль хроматографической колонки печи с

* Вопрос о теории анализа и хроматографическом разделении микропримесей нами не обсуждается, поскольку он подробно разобран в целом ряде работ, в частности в монографии¹⁰.

отрицательным температурным градиентом; при этом в качестве газосителя используется основной компонент анализируемой смеси. Под действием теплового поля примеси, сорбирующиеся лучше основного компонента, концентрируются, перемещаются по колонке и периодически элюируются из нее. При этом зоны примесей сужаются, и происходит четкое разделение зон. Перечисленные выше работы позволили, сконструировать специально для анализа микропримесей несколько вариантов хроматографов, серийно выпускаемых советской промышленностью, в частности хроматограф «Луч», в котором используется обогащение анализируемых микропримесей на предварительно эвакуированных колонках³⁶.

Интересное развитие метода химического концентрирования предложено Сахаровым с сотр.³⁷, применившим для повышения чувствительности химическое умножение концентрации анализируемых микропримесей с помощью ряда последовательных химических реакций.

Поскольку анализ микропримесей обладает целым рядом особенностей, а при определении следовых количеств вредных веществ в воздухе встречаются различного рода трудности, на этих вопросах следует остановиться несколько подробнее. Хроматография уже в ее нынешнем виде представляет собой метод определения следовых (диапазон 10^{-1} — $10^{-7}\%$) и микроколичеств (диапазон ниже $10^{-7}\%$) веществ, т. е. имеет дело с пробами в диапазоне 10^{-8} г. Вместе с тем в некоторых случаях необходимо обнаруживать анализируемые соединения в количествах 10^{-15} г. В количественном анализе область концентраций составляет от 99,9999 до $10^{-10}\%$, а в ближайшем будущем может потребоваться переход к еще более низким концентрациям⁵.

Предел обнаружения анализируемых соединений определяется рядом ограничений, а именно: 1) непредставительным отбором средней пробы; 2) включением в анализируемую смесь новых компонентов (загрязнений) на различных этапах анализа (от пробоотбора до детектирования) из посторонних источников, и как следствие — реакциями анализируемых компонентов; 3) потерями вещества в результате селективной адсорбции в ходе анализа, а также в результате химических реакций; 4) уменьшением максимальной концентрации вещества в ходе разделения.

Вопросы отбора представительной пробы являются общими для всех аналитических методов и в данном сбзре не рассматриваются. Более подробно следует рассмотреть селективную сорбцию. Это ограничение связано с отбором пробы, причем температура, характер полярности поверхности и находящихся в пробе веществ, их концентрация, степень турбулентности потока, отношение объема к поверхности — все эти факторы оказывают влияние на результаты анализа. Особенно затруднительно определение следовых количеств неполярных веществ, содержащихся в полярных соединениях, а также следовых количеств полярных веществ, содержащихся в неполярных соединениях. Определение следовых количеств веществ с концентрацией $<3 \cdot 10^{-6}\%$ зависит от сорбционной активности поверхности пробоотборника и может приводить к систематическим ошибкам. Поэтому в этом диапазоне концентраций отбор пробы должен быть динамическим⁵. При анализе микропримесей следует применять специальные методы отбора пробы, предпочтительно непрерывного типа, и специальные материалы для изготовления контейнеров и соединительных трубок, причем коэффициент шероховатости поверхности должен быть близок к единице^{5,38}.

К числу трудностей анализа следовых количеств веществ Кайзер^{5,39} относит следующие:

1. Число индивидуальных химических соединений, которые могут присутствовать в виде примесей, весьма велико. В диапазоне концентраций $\sim 10^{-4}\%$ наряду с основным компонентом (например, с воздухом) с содержанием 99% максимально возможное число содержащихся в следовых количествах компонентов составляет 10 000, и во многих случаях лишь несколько сотен из них поддаются индивидуальному обнаружению. В диапазоне концентраций $\sim 10^{-7}\%$, помимо основного компонента с содержанием 99,9%, возможное число содержащихся в следовых количествах компонентов доходит до 10^6 . Все это очень сильно осложняет анализ и особенно индивидуальную идентификацию содержащихся в воздухе микропримесей вредных веществ после их хроматографического разделения.

2. Химическая реакционная способность целого ряда компонентов, содержащихся в следовых количествах, крайне высока. Многие факты указывают на то, что некоторые вещества, присутствующие в концентрации $\sim 10^{-7}\%$, не могут быть сконцентрированы до $10^{-4}\%$, поскольку они обладают склонностью к разложению при таких концентрациях. Это вносит большие ограничения в возможности концентрирования из воздуха микропримесей различных веществ.

3. Концентрация устойчивых веществ, присутствующих в пробе в следовых количествах, может быть настолько низка, а содержание реакционноспособных неустойчивых веществ может быть настолько велико, что многие попытки манипулирования с пробой будут систематически приводить к получению ложного результата.

Преодолеть эти трудности при анализе микропримесей вредных веществ в воздухе удается далеко не всегда, однако в настоящее время существует достаточно большое число хроматографических методик, позволяющих анализировать загрязненный воздух с относительной ошибкой не более 15—20%.

III. ДЕТЕКТОРЫ. КАЛИБРОВКА

Хотя в газохроматографическом анализе в настоящее время применяется более пятидесяти детекторов различных типов, лишь очень немногие из них нашли широкое применение для анализа воздушных загрязнений. Это объясняется в первую очередь недостаточно высокой чувствительностью многих детекторов, не позволяющей проводить непосредственное определение ультрамалых количеств вещества в пробах воздуха. Подробная характеристика и возможности применения хроматографических детекторов для анализа микропримесей описаны в монографиях^{40, 41} и в многочисленных обзорах, посвященных детекторам различных типов^{42, 43} и проблемам специфического детектирования⁴⁴.

1. Универсальные детекторы

Из всех известных в настоящее время детекторов для газовой хроматографии наиболее часто в атмосферной и промышленной химии применяется пламенно-ионизационный (ПИД), причем ПИД — почти идеальный детектор для анализа микропримесей углеводородов и большинства органических соединений. Он дает возможность анализировать углеводороды при их содержании в воздухе $\sim 10^{-7}$ — $10^{-8}\%$, а в сочетании с предварительным концентрированием пробы даже из небольших объемов воздуха чувствительность определения возрастает на порядок⁴. Отметим, что ПИД, который раньше считался нечувствительным к большинству неорганических соединений⁴⁰, реагирует также на присутствие

в анализируемой пробе кислорода, окиси и окиси азота^{45, 46}, аммиака, фосфина, окислов азота и дициана⁴⁷, окислов углерода⁴⁸ и перфторалканов⁴⁹, а также дает возможность определять в воздухе низкие концентрации двуокиси серы, сероводорода, сероуглерода и сероокиси углерода в смеси с меркаптанами⁵⁰. Например, пламенно-ионизационный детектор, чувствительность которого к сероуглероду зависит от скорости потока водорода и газа-носителя, температуры пламени и других факторов, целесообразно использовать для определения паров сероуглерода в концентрации $\leqslant 0,01\%$. В этом диапазоне концентраций величина сигнала ПИД прямо пропорциональна концентрации, причем образование ионов протекает, по-видимому, через образование из сероуглерода небольшого количества радикалов CH^+ с последующей реакцией ионизации $\text{CH}^+ + \text{O} = \text{CHO}^+ + \text{e}$ характерной для механизма работы ПИД^{40, 51}. Применяя перфторметан (фреон 116) в качестве газа-носителя, можно детектировать двуокись серы и углерода, а также азот и инертные газы⁵². Использование в качестве газа-носителя аммиака позволило значительно увеличить чувствительность ПИД к хлорированным углеводородам⁵³.

Еще более универсален, чем ПИД, аргоновый ионизационный детектор, используемый для анализа многих органических и неорганических соединений⁴⁰. Чувствительность аргонового детектора к неорганическим соединениям серы лежит в пределах 10^{-6} — $10^{-3}\%$ ⁵⁴; для фосфина она составляет $\sim 10^{-4}\%$ ⁵⁵. Пороговая чувствительность этого детектора к кислороду, азоту, водороду, метану, окисям азота и углерода и двуокиси серы $\sim 10^{-5}\%$ ⁴⁰, хотя для органических соединений она лежит на уровне чувствительности ПИД.

Недавно для анализа микропримесей в воздухе стал применяться пироэлектрический катарометр, чувствительность которого в 500 раз выше чувствительности обычного катарометра на термисторах⁵⁶.

2. Селективные детекторы

Особенно эффективным для анализа воздушных загрязнений является применение селективных высокочувствительных детекторов — электронно-захватного (ЭЗД), термоионного (ТИД), пламенно-фотометрического (ПФД) и кулонометрического (КУЛД), позволяющих проводить качественный и количественный анализ микроконцентраций загрязнителей в сложных многокомпонентных смесях веществ различных классов. Сравнение хроматограмм, полученных с помощью универсальных (реагирующих на все примеси) и селективных детекторов (реагирующих на молекулы с определенными гетероатомами и функциональными группами), является надежным средством идентификации примесей в сложных композициях атмосферного и промышленного воздуха. Этот метод позволяет на фоне углеводородов, которые наиболее часто встречаются в загрязненном воздухе, определять галогены (ЭЗД), серу (ПФД) или фосфор (ТИД) и т. д. Особенно эффективны комбинации ПИД и ЭЗД, ПИД и ПФД, ПИД и КУЛД. Уникальным по селективности является масс-спектральный детектор⁴⁰.

Самым чувствительным детектором в газовой хроматографии (см. таблицу) является электронно-захватный детектор⁵⁷, который, несмотря на малый линейный диапазон, широко применяется для определения галогенов, серы-, азот- и галогенсодержащих органических соединений, а также аэрозолей металлов (в виде хелатов или металлоорганических соединений) в воздухе^{58, 59}. Это один из немногих детекторов, позволяющих определять двуокись азота⁶⁰, неорганические соединения серы⁶¹ и

Чувствительность и селективность наиболее часто используемых для анализа примесей в воздухе детекторов

Детектор	Селективность *							Пороговая чувствительность, вес. %	Ссылки
	N	S	Hal	O	P	углеводороды	MOS		
ПИД	—	—	—	—	—	—	—	10^{-8}	40, 41
Масс-спектрометр	—	—	—	—	—	—	—	10^{-8}	40
ЭЗД	+	+	+	+	+	ПАУ	+	10^{-9}	58, 63
ТИД	+	—	+	—	+	—	—	$5 \cdot 10^{-9}$	63, 74
ПФД	+	+	+	—	+	—	+	10^{-8}	71, 72
КУЛД	+	+	+	—	+	—	—	10^{-7}	76
Детектор с микроволновым излучением	—	+	+	—	+	+	+	10^{-8}	63, 80
Спектрофлуориметрический детектор	—	—	—	—	—	АУ	—	10^{-5}	40, 63

* Обозначения: ПАУ — полиароматические углеводороды; АУ — ароматические углеводороды; МОС — металлоорганические соединения. Знаком «плюс» обозначен класс соединений, к которому наиболее чувствителен данный детектор.

другие реакционноспособные вещества прямым методом в концентрациях $\sim 10^{-7}$ — $10^{-4}\%$ ⁶². С помощью ЭЗД можно детектировать микропримеси полиароматических углеводородов⁶³, при определении в атмосфере метеорологических индикаторов, например шестифттористой серы, чувствительность анализа достигает феноменальной величины $2 \cdot 10^{-10}\%$ ⁶⁴. Очень высокая чувствительность ЭЗД к соединениям галогенов (повышается с увеличением количества атомов галогена в молекуле), в частности к пестицидам⁶⁵, сделала этот детектор незаменимым при анализа остаточных количеств пестицидов в окружающей среде.

Для этой же цели часто используется и ПФД. Обладающий высокой селективностью, ПФД применяют при анализе таких загрязнителей воздуха, как сера-, фосфор-, азот- и галогенипроизводные углеводородов, окислы азота и серы, фтористый водород и фториды азота, сероуглерод и металлы (в виде хелатов)^{66, 63, 66}. С помощью ПФД определяли нанограммовые количества галогенов и галогеналкилов^{67, 68}, 10^{-6} — $10^{-8}\%$ летучих соединений серы и фосфора^{60, 70}, а комбинация ПФД с ПИД позволяет раздельно анализировать в атмосферном воздухе микроколичества серу-, хлор-, фосфор- и азотсодержащих соединений⁷¹. Основные характеристики ПФД и его применение для анализа в воздухе летучих соединений серы описаны в работе⁷². Этот детектор позволяет определять в загрязненном воздухе $\sim 10^{-7}\%$ сернистого газа, сероводорода, сероуглерода, сероокиси углерода, сульфидов и меркаптанов⁷³.

Ультрамалые количества веществ, содержащих фосфор, азот и галогены, можно детектировать с помощью ТИД, пороговая чувствительность которого составляет по хлору $2 \cdot 10^{-6}\%$, по азоту $10^{-8}\%$, а по фосфору $5 \cdot 10^{-9}\%$ ^{40, 74}. Поэтому ТИД наряду с ЭЗД применяется для анализа остаточных количеств пестицидов, а также для определения в воздухе токсичных органических соединений азота и хлора^{41, 75}.

Высокой селективностью по отношению к соединениям серы, азота галогенов и фосфора обладает КУЛД⁶³. С его помощью в воздухе определяли микропримеси галогенов, сернистого газа и сероводорода ($10^{-5}\%$)⁷⁶. Для КУЛД, так же как и для других селективных детекторов (ЭЗД, ПФД, ТИД), характерна чрезвычайно низкая чувствительность к углеводородам (на 3—5 порядков ниже, чем к гетероатомам).

Из других детекторов, применяемых для определения примесей вредных веществ в воздухе, высокой чувствительностью обладает гелиевый ионизационный детектор. Он позволяет анализировать постоянные газы, некоторые летучие соединения серы, легкие углеводороды ($\sim 10^{-7}\%$)⁷⁷, а также определять в воздухе низкие концентрации хлора и фреонов⁷⁸.

Все чаще при анализе воздуха применяются чувствительные спектральные детекторы, селективность которых может изменяться в широких пределах — например, эмиссионный спектрометр⁷⁹, детектор с микроволновым излучением⁸⁰ и спектрофлуориметрический детектор, селективный к ароматическим соединениям⁸¹. Очень ценным детектором для газохроматографического анализа микропримесей оказался масс-спектрометр, чувствительность которого сравнима с чувствительностью ПИД⁴⁰. Сочетание газовой хроматографии и масс-спектрометрии позволяет обнаруживать в воздухе очень малые концентрации токсичных веществ, а для идентификации следовых количеств вещества, выходящего из хроматографической колонки, этому способу в настоящее время отдается предпочтение перед всеми остальными методами идентификации⁸¹.

3. Приготовление стандартных смесей и калибровка

Как известно, величина сигнала дифференциальных детекторов в значительной мере зависит от природы анализируемых соединений. Поэтому для проведения точных количественных определений необходимо знать индивидуальную чувствительность детектирующего устройства к анализируемым веществам. Для калибровки (т. е. для определения количественной связи между сигналом прибора и абсолютным содержанием компонента) необходимо иметь смеси анализируемых соединений с известной концентрацией (стандартные смеси). Основные принципы, техника и особенности калибровки хроматографических детекторов подробно разобраны в работах^{40, 41, 43} и достаточно хорошо известны.

Статические методы приготовления этих смесей отличаются простотой и наиболее удобны для газообразных и летучих веществ. Наиболее простой метод заключается в использовании газометров известного объема, стеклянных бутылей и других контейнеров, в которые вводится точно известное количество анализируемого вещества или смеси веществ^{82, 83}. Статические методы калибровки характеризуются большим числом возможных источников ошибок и поэтому они менее надежны, чем динамические; главным недостатком статических методов приготовления стандартных смесей является адсорбция микрокомпонентов на стенках баллонов (в некоторых случаях потери могут достигать 50%⁴⁰).

Гораздо чаще в аналитической практике применяется динамический метод калибровки, лишенный этих недостатков. Наиболее простым вариантом этого метода является разбавление (иногда многоступенчатое) чистых баллонных газов, которые, однаково, не всегда доступны. При этом необходимо наличие специального дозировочного устройства, позволяющего очень точно регулировать расход газа⁸⁴. Национальное бюро стандартов США разработало аппаратуру для создания методом разбавления микроконцентраций фтористого водорода, арсина и фосгена⁸⁵. Метод дает возможность получить смеси с концентрацией веществ в диапазоне 0,5—5 ПДК. Метод экспоненциального разведения⁸⁶, предложенный ранее Ловелоком¹⁰, позволяет значительно уменьшить адсорбцию на стенках контейнера и готовить одновременно очень малые концентрации нескольких веществ. Для создания ультрамалых концентраций в потоке или в замкнутом объеме представляет интерес метод, основанный на электрохимическом получении компонентов приготовляемой

смеси⁸⁷. Существенное достоинство этого метода — отсутствие труящихся деталей и легкость регулирования скорости выделения калибруемого газа путем изменения силы тока, проходящего через электролит.

Наиболее широкое распространение получил метод приготовления стандартных смесей микроколичеств различных веществ, основанный на диффузии газов или паров жидкости в поток газа-разбавителя (газоснителя). Диффузия может осуществляться через трубку, через пористую поверхность (стеклянную или керамическую) или через полимерную пленку, причем в диффузионных методах сорбция на стенках сосудов не имеет существенного значения. Использование диффузионных ячеек позволяет рассчитать концентрацию смеси, но точность дозировки и воспроизводимость метода не всегда удовлетворительны⁸⁸.

Большой интерес у химиков-аналитиков вызвала способность микропримесей диффундировать через стенки полимерных трубок⁸⁹. Обнаружено, что стационарная скорость диффузии газов через стенки трубы из фторопластов этилена и пропилена при постоянной температуре является практически постоянной величиной, слабо зависящей от состава и давления газа. Скорость диффузии (а следовательно, и получаемая концентрация микропримесей) определяется по уменьшению веса трубы со сжиженным газом. Основанный на этом явлении метод приготовления стандартных смесей микроконцентраций различных веществ получил очень широкое распространение. В работах^{89, 90} изучена проницаемость полимерных трубок для различных веществ. Метод диффузии через тефлон применяли для приготовления стандартных смесей сероводорода, сероуглерода, фтористого водорода, хлора, аммиака, фосгена, пропана и метилмеркаптана в воздухе^{91, 92}. Способ изготовления и заполнения диффузионных трубок описан в⁹³. Диффузия через тефлоновую трубку может быть постоянной в течение нескольких лет, а суммарная погрешность такой дозировки не более 1—2%⁹⁴. Приготовление смесей увлажненного воздуха с окислами углерода, серы и азота, аммиаком, хлором, хлористым водородом и другими газами описано в⁹⁵. В работе⁹⁶ обсуждается конструкция аппаратуры для точно контролируемого разбавления пробы газа, с использованием полимерных полупроницаемых мембран. Для этой же цели применяют и силиконовую резину, которая пропускает пары органических веществ со скоростью, прямо пропорциональной величине поверхности трубы и обратно пропорциональной толщине ее стенок⁹⁷.

Простой метод приготовления микропримесей хлора и двуокиси азота заключается в насыщении этими газами активированного угля БАУ, с которого можно газы десорбировать и получить постоянные в течение длительного времени концентрации этих газов, лежащие на уровне ПДК и ниже⁹⁸. Некоторые методические вопросы приготовления стандартных смесей и калибровки хроматографов обсуждаются в работах^{99, 100}, а также в монографии¹³. Опубликован интересный обзор методов приготовления стандартных смесей в области ультрамикроконцентраций¹⁰¹. Теория основных методов калибровки газоаналитических приборов (и, в частности, хроматографов) подробно изложена в монографии¹⁰².

IV. ОСОБЕННОСТИ КАЧЕСТВЕННОГО И КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА МИКРОПРИМЕСЕЙ ВРЕДНЫХ ВЕЩЕСТВ В ВОЗДУХЕ

Основные методы идентификации микроконцентраций вредных веществ в сложных композициях загрязненного воздуха, применяемые в сочетании с газовой хроматографией, подробно рассмотрены в⁶³. Наиболее перспективным методом качественного анализа микропримесей в

сложных смесях органических и неорганических соединений различных классов несомненно следует считать комбинацию газохроматографического разделения с масс-спектральным анализом отдельных компонентов пробы, выходящих из хроматографической колонки (ГХМС). Этот способ идентификации дает наиболее достоверные результаты и широко используется в аналитической практике при анализе атмосферного воздуха и воздуха в жилых и производственных помещениях (газовыделения из полимеров, каучуков, резин и т. д.). После отбора и предварительной обработки пробу вводят в систему газовый хроматограф — масс-спектрометр¹⁰³, а обсчет результатов анализа проводят с помощью ЭВМ¹⁰⁴. Метод дорог и сложен, однако его все чаще используют при контроле загрязнений окружающей среды, особенно в тех случаях, когда загрязненный воздух содержит многокомпонентные смеси токсичных веществ.

В настоящее время для этих же целей применяют и более простые методы анализа, совокупность которых может дать более или менее однозначную информацию о составе сложных смесей химических веществ. Одним из таких методов является хромато-распределительный метод идентификации летучих органических соединений¹⁰⁵. Он позволяет проводить качественный и количественный анализ органических веществ (растворенных в поглощающей жидкости) по относительным коэффициентам распределения в системе жидкость — жидкость ($K_{\text{отн}}$). Значение $K_{\text{отн}}$ определяют методом газовой хроматографии путем анализа аликовитовых частей обеих жидких фаз.

Различные методы качественного анализа микропримесей после хроматографического разделения соединений пробы описаны в^{63, 106}. Для этой цели можно использовать и чисто хроматографические приемы — идентифицировать вещества пробы по характеристикам удерживания^{107—109} и по их логарифмическим зависимостям^{63, 110} или с помощью методов реакционной газовой хроматографии^{63, 111—113}, а также применить некоторые другие методы анализа¹¹⁴.

Иногда для идентификации компонентов на выходе из хроматографической колонки пользуются цветными реакциями на отдельные функциональные группы органических соединений⁶³, но их чувствительность (0,1—1,0 мкг)¹¹⁵ часто оказывается недостаточной (при анализе на капиллярных колонках и в некоторых других случаях, когда анализируются малые пробы). Надежным методом является идентификация вещества по его ИК-спектру. Однако успешное применение этой методики для характеристики отдельных веществ после хроматографического разделения в случае микропримесей затруднительно и в практике анализа воздуха встречается довольно редко, что связано с трудностями накопления достаточного количества вещества (20—30 мг), необходимого для получения ИК-спектров⁶³. Спектрометр можно применять и непосредственно в качестве детектора газового хроматографа, но для этого требуется специальная техника анализа (соединение спектрометра с хроматографом, специальные кюветы и т. п.)¹¹⁶.

Успешная идентификация микропримесей вредных веществ в сложных композициях загрязненного воздуха в значительной мере определяется полнотой разделения анализируемых соединений пробы. Поэтому для хроматографического разделения токсичных веществ в пробах воздуха применяют капиллярные насадочные колонки с селективными жидкими фазами¹¹⁷ или высокоеффективные капиллярные колонки¹¹⁸. Особенности идентификации и количественного анализа микропримесей в воздухе рассмотрены в¹⁰ и некоторых других работах^{119, 120}.

Авторы работы¹²¹ показали, что анализ различных ароматических углеводородов в концентрации 10⁻⁷% из 1 л воздуха можно воспроизвести с точностью $\pm 25\%$. Точность анализа зависит от сложности применяемой системы отбора пробы, концентрирования, подготовки пробы к хроматографированию и выбранного метода калибровки. Использование даже умеренно сложной концентрирующей системы может само по себе внести дополнительный источник ошибок во все аналитические операции⁴. Для повышения точности хроматографического анализа атмосферных загрязнений следует применять образцовые паро-газовые смеси, играющие роль эталонов, а также измерять расход воздуха с помощью дополнительных реометров в схемах дозаторов^{99, 101}. Методы расчета хроматограмм и вопросы точности хроматографического анализа обсуждены в монографии¹²² и работе¹²³.

V. АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕЙ

К главным неорганическим загрязнителям атмосферы относятся окислы углерода, азота и серы, а также сероводород и галогены, основными источниками которых являются индустриальные выбросы и автотранспорт. Кроме того, воздушная пыль содержит высокотоксичные окислы и аэрозоли металлов (свинца, ртути, бериллия и т. д.). Композиции неорганических промышленных ядов определяются спецификой производства (неорганический синтез, металлургия, текстильное производство и др.). Некоторые вопросы хроматографического анализа микропримесей вредных неорганических веществ в воздухе обсуждены в обзоре⁴ и книге¹²⁴.

1. Галогены и их соединения

Определение в воздухе микроконцентраций галогенов и их производных, обладающих значительной токсичностью, связано с известными трудностями, которые определяются главным образом высокой реакционной способностью этих веществ: они реагируют с материалом ловушек, хроматографическими насадками, коммуникациями хроматографов и применяемыми детекторами. Этого можно частично избежать, используя аппаратуру из коррозионностойких материалов и применяя инертные сорбенты и стойкие к агрессивным соединениям неподвижные фазы. Тем не менее непременным условием анализа следовых количеств агрессивных и реакционноспособных веществ является длительное кондиционирование хроматографической аппаратуры и сорбентов в контакте с анализируемыми газами⁹. Все эти вопросы применительно к хроматографическому анализу воздуха подробно обсуждены в литературе^{9, 124–127}.

Для газохроматографического определения в воздухе чрезвычайно реакционноспособного фтора и большинства его соединений применяют полностью инертные сорбенты и жидкые фазы (фторхлоруглеводороды и полимеры на их основе), а детали хроматографической аппаратуры (колонки, коммуникации, детекторы) изготавливают из тefлона, чистого никеля и его сплавов¹²⁴. Методы отбора проб воздуха, загрязненного фторсодержащими неорганическими соединениями, рассмотрены в¹²⁸; однако работ по газохроматографическому определению фтора в воздухе очень мало, и в них, как правило, анализировали не фтор, а его производные, например триэтилфторсиликан¹²⁹. Очень агрессивный трифторид хлора, выделяющийся из жидких окислителей при транспортировке ракетного топлива, определяли (в количестве 5·10⁻⁶%) на хро-

матографе с ЭЗД после отделения его от воздуха и галогенов на насадке с метилсиликоновым маслом¹³⁰. Подобные анализы не следует проводить на колонках с галогенсодержащими неподвижными жидкими фазами, так как ЭЗД очень чувствителен к галогенам.

Для анализа хлора и хлористого водорода не требуется столь жестких условий. Эти соединения разделяют на обычных неподвижных фазах¹²⁴, но с очень неустойчивой двуокисью хлора следует соблюдать большую осторожность, особенно при ее концентрировании⁹. Количественный анализ ПДК хлора и двуокиси азота в присутствии других агрессивных газов описан в¹³¹.

В работе¹³² подробно исследованы условия газохроматографического определения в воздухе различных реакционноспособных газов. Авторы¹³² установили, что с помощью ЭЗД можно анализировать 10^{-4} — $10^{-5}\%$ хлора и окислов серы и азота с относительной ошибкой $\sim 10\%$, хотя для двуокиси азота ошибка может достигать и 50%.

Хроматографический анализ фосгена не представляет особых трудностей, а использование ЭЗД позволяет анализировать этот газ в смесях с хлорированными углеводородами в концентрациях $\sim 10^{-6}$ — $10^{-7}\%$ ¹³³. Высокая чувствительность ЭЗД дает возможность определять в воздухе ультрамикроконцентрации гексафторида серы и некоторых других трасеров, применяющихся для изучения распространения в атмосфере воздушных потоков и различных загрязнений в приземном слое атмосферы⁶⁴.

2. Соединения азота

Хотя среди многочисленных методов анализа окислов азота^{134, 135} метод газохроматографического определения их в воздухе получил за последние годы широкое распространение¹³⁶, этой методике в настоящее время вряд или следует отдать предпочтение. Это связано с тем, что хроматографический анализ микропримесей окислов азота и особенно двуокиси азота встречает целый ряд трудностей, определяемых высокой реакционной способностью этих соединений. Лучше всего для анализа микроконцентраций двуокиси азота применять стеклянные колонки и инертные неподвижные фазы на основе фторхлоруглеводородов¹³⁷. Однако длительное кондиционирование хроматографической насадки в присутствии окислов азота позволяет анализировать эти и другие агрессивные газы на обычных неподвижных фазах, например на диэтилфталате¹³¹. Использование различных хроматографических колонок и детекторов, применяемых для этой цели, обсуждено в¹³⁸. Детектирование двуокиси азота катарометром после предварительного концентрирования пробы дает возможность определять в воздухе $\sim 10^{-4}\%$ этого газа¹³¹. Аналогичный результат получается и при прямом определении окислов азота с помощью ЭЗД¹³⁹.

В связи с трудностями прямого анализа микролитицества двуокиси азота в последние годы для этой цели все чаще применяют методы реакционной газовой хроматографии. Используя ЭЗД, можно с очень высокой чувствительностью определять продукты взаимодействия окислов азота с фосфинами или фосфитами¹⁴⁰, стиролом или ксиолами¹⁴¹. Описано превращение двуокиси азота в нитробензол и определение (10^{-12} г) последнего с помощью ЭЗД¹⁴².

Задача анализа окислов азота в атмосфере осложняется еще и тем, что под действием солнечного излучения они реагируют с углеводородами, образуя входящую в состав смога еще более реакционноспособную смесь озона, пероксиацетилнитрата и пероксибензоилнитрата. Тех-

ника отбора проб воздуха и хроматографический анализ окислов азота в атмосфере в присутствии окислов серы и углерода, оксидантов и углеводородов описаны в ^{143, 144}.

Не меньшие трудности возникают и при хроматографировании окиси азота, которая обычно присутствует в воздухе в смеси с другими окислами азота ¹⁴⁰. Точность анализа может быть улучшена количественным удалением двуокиси азота в форколонке с триэтаноламином на диатомитовом носителе ¹⁴⁵; для повышения чувствительности детектируют с помощью ПИД продукты взаимодействия окиси азота с бутилатом натрия ¹⁴⁶.

Определение окиси азота в атмосферном воздухе не встречает затруднений и выполняется, как правило, методом газоадсорбционной хроматографии ¹⁴⁷. Интересно, что при повышении температуры от 20 до 400° С чувствительность ЭЗД к окиси азота возрастает в 1000 раз. Это явление может быть использовано для регистрации в атмосфере низких концентраций окиси азота ¹⁴⁷.

Детектор по захвату электронов позволяет определять в воздухе и биосредах 10⁻⁷% нитратов и нитритов после превращения их в нитробензол ¹⁴⁸. Прямой хроматографический анализ аммиака, особенно в присутствии влаги, осложняется размыванием пика этого вещества на большинстве применяемых насадок ¹⁴⁹. Определение аммиака в сигаретном дыме описано в работе ¹⁵⁰; вместе с другими газами аммиак найден в продуктах горения пластмасс ¹⁵¹.

Аналогичные композиции неорганических газов, содержащие также пары цианидов, встречаются в промышленном воздухе, загрязненном продуктами сгорания полиуретанов ¹⁵². Микропримеси синильной кислоты и дициана ($\sim 10^{-4}\%$) определяли в воздухе с помощью ПИД после отделения цианистого водорода от других газов на колонке с карбоваксом на тефлоне ¹⁵³. Описан метод отбора паров цианидов на силикагель с последующей экстракцией пробы метанолом и хроматографированием полученного раствора при комнатной температуре на колонке с адипонитрилом на целите ¹⁵⁴. Следы хлорциана в воздухе определяли с помощью ЭЗД ¹⁵⁵.

3. Соединения серы и фосфора

Для отбора и концентрирования неорганических соединений серы применяли охлаждаемые ловушки с колоночными насадками ¹⁵⁶ или концентрационные колонки с адсорбентами — молекулярными ситами 13X ¹⁵⁷ или активированным углем ¹⁵⁸. В последнем случае пробу экстрагировали из колонки бензолом и анализировали на хроматографе с пламенно-фотометрическим детектором.

При анализе сернистых соединений применяют стеклянные или тефлоновые колонки ¹⁵⁹, а в качестве сорбентов для хроматографического разделения с успехом используют порапаки; используют также колонки с различными насадками, предварительно кондиционированными анализируемыми газами. Лучшие из твердых носителей — хромосорб W и пористые полимерные сорбенты, на которые наносили различные жидкие фазы (в основном полярные) ¹⁶⁰. По мнению авторов работы ¹⁶¹, при разделении органических соединений серы, сероводорода, двуокиси серы и сероокиси углерода, находящихся в воздухе в очень низких концентрациях, лучше всего применять хроматографические колонки с карбопаками, обработанными раствором фосфорной кислоты и нитрилсиликона XE-60.

Описаны газохроматографические методы определения микроконцентраций сероуглерода и сероокиси углерода¹⁵⁸, сероводорода¹⁶², а также анализ сложных смесей неорганических соединений серы в атмосфере¹⁶³, вблизи целлюлозно-бумажного комбината¹⁶⁴, в отходящих газах заводов по производству крахмала¹⁶⁵ и в сернокислотном производстве¹⁶⁶.

Недавно для анализа воздушных загрязнений стала применяться криогенная газовая хроматография. Оказалось, что следовые количества окислов азота, углерода и серы, а также сероводорода, сероокиси углерода и легких углеводородов гораздо эффективнее разделяются на обычных хроматографических насадках при низких температурах¹⁶⁷.

Для определения в воздухе элементарного фосфора его улавливают в поглотитель с ксиолом и анализируют аликовую часть раствора на хроматографе с ПФД¹⁶⁸. Фосфин можно определять в воздухе в количестве 10⁻⁷% с помощью ионизационных детекторов¹⁶⁹.

4. Постоянные газы

Для анализа постоянных и других низкокипящих газов, как правило, применяют метод газо-адсорбционной хроматографии, так как растворимость этих газов в жидкостях, используемых в качестве неподвижных фаз в газо-жидкостной хроматографии, обычно слишком мала. Большинство работ по хроматографированию постоянных газов посвящено определению окислов углерода, выделяющихся в атмосферу при различных процессах сгорания топлива и лесных пожарах.

Для хроматографического разделения микропримесей постоянных газов обычно в качестве адсорбентов применяют активированный уголь, молекулярные сита и пористые полимеры¹²⁴. При анализе смесей веществ, имеющих широкий интервал температур кипения (постоянные и инертные газы и углеводороды), используют 2—3 колонки с различными адсорбентами¹⁷⁰.

За последние годы описано несколько детекторов, позволяющих с высокой чувствительностью (10⁻⁴ — 10⁻⁵%) определять окислы углерода и другие постоянные газы в атмосфере и в промышленном воздухе. К ним относятся разрядные детекторы¹⁷¹, ультразвуковые детекторы¹⁷² и пироэлектрический катарометр¹⁷³. С помощью последнего детектора можно надежно детектировать 5·10⁻⁵ об.% окиси углерода с относительной ошибкой не более 5%. Высокой чувствительности при определении CO можно добиться и с детектором низкой чувствительности. В этом случае окись углерода, содержащаяся в пробе из нескольких литров воздуха, концентрируют при глубоком охлаждении на колонке с цеолитом CaA¹⁷⁴. Применяя ступенчатое концентрирование CO, можно анализировать менее 10⁻⁶% окиси углерода¹⁷⁵. Тем не менее чаще всего для анализа микроконцентраций угарного газа (а иногда и углекислого газа) применяют метод каталитического гидрирования CO в метан с последующим детектированием CH₄ на ПИД¹⁷⁶. Чувствительность этого метода ~10⁻⁵%, его недостатком является не очень высокая точность и длительность процесса конверсии.

Для хроматографического определения микропримесей двуокиси углерода используют колонки с спилакагелем и другими адсорбентами¹⁷⁷. Кроме анализа атмосферного воздуха¹⁷⁸ метод газовой хроматографии применяют для определения CO¹⁷⁹, CO и CH₄¹⁸⁰, CO и легких углеводородов¹⁸¹ в респираторных газах, а также для анализа воздуха в герметически изолированных камерах¹⁸² и шахтах¹⁸³.

Следует упомянуть и о возможности газохроматографического определения следовых концентраций озона, который при комнатной температуре удалось на силикагеле отделить от воздуха и хлора и детектировать с помощью ЭЗД ($\sim 5 \cdot 10^{-3}\%$)¹⁸⁴ *.

5. Аэрозоли металлов

Способность некоторых металлов к образованию летучих комплексных соединений с органическими лигандами, особенно хелатов¹⁸⁵, позволила применить газовую хроматографию для определения в воздухе аэрозолей некоторых токсичных металлов и их соединений.

Всего несколько минут требуется для хроматографического анализа пикограммовых количеств алюминия и хрома в виде хелатов с трифтормаслятилоном (ТФА)¹⁸⁶. В¹⁸⁷ описана техника отбора проб, условия разделения и хроматографического анализа высокотоксичных аэрозолей металлического берилля и его соединений. Анализируемый воздух пропускали через фильтр, а задержанные аэрозоли после озоления фильтра переводили в раствор, к которому добавляли раствор ТФА в бензоле. Аликвотную часть бензольного раствора образовавшегося $\text{Be}(\text{TFA})_2$ анализировали на хроматографе с ЭЗД, который позволяет определять хелаты металлов с очень высокой чувствительностью (10^{-10} г алюминия, 10^{-12} г хрома и 10^{-13} г берилля)¹⁸⁸.

VI. АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

1. Легколетучие углеводороды

Методы газохроматографического анализа микропримесей углеводородов в воздухе разработаны достаточно хорошо и подробно описаны в ряде работ^{4, 189, 190}. Вещества, содержащиеся в пробе загрязненного воздуха, чаще всего концентрируют на подходящем адсорбенте (силикагель, активированный уголь, полимерные сорбенты) при температуре окружающей среды (или при охлаждении) или улавливают в концентраторе с инертной насадкой при низких температурах, а для разделения и анализа используют различные сорбенты и пламенно-ионизационный детектор. Для суммарного определения углеводородов и других органических веществ в воздухе¹⁹¹ анализируемую пробу непосредственно вводят в ПИД. Длядельного определения легких углеводородов (C_1 — C_4) применяют газо-адсорбционную хроматографию, а в качестве адсорбентов — активированный уголь, силикагель¹⁹², молекулярные сита¹⁹³ или поропаки¹⁹⁴. Микропримеси более тяжелых углеводородов (начиная с $\sim \text{C}_5$ — C_6) анализируют методом газо-жидкостной хроматографии, причем в качестве неподвижных фаз используется несколько десятков жидкостей различной полярности.

Метод газовой хроматографии позволяет успешно анализировать пробы загрязненного воздуха сложного состава, содержащие, кроме углеводородов, их производные с атомами кислорода, азота, серы и галогенов. Подобные композиции промышленных ядов выделяются в воздух рабочих помещений при изготовлении, переработке и хранении полимеров и технических композиций на их основе, а также при пиролизе этих материалов в различных условиях^{195, 196}. Комбинация хроматографических колонок с неподвижными фазами различной полярности позволила разделить и идентифицировать компоненты газовыделений при

* См. также¹⁹⁰.

вулканизации резины¹⁹⁷ и в процессе резиносмещения¹⁹⁸, а сочетание газовой хроматографии и масс-спектрометрии дало подробную информацию о составе летучих продуктов, загрязняющих воздух при нагревании различных резин¹⁹⁹.

Значительно расширились возможности газохроматографического исследования токсичных продуктов в атмосферном и промышленном воздухе при использовании высокоеффективных капиллярных колонок. Около ста парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов определено в воздухе рабочих помещений, содержащем пары уайт-спирта. Анализ проводили на хроматографе с 70-метровой капиллярной колонкой со скваланом при 100°С^{200–202}. Аналогичным образом исследовали смесь алкилбензолов, выделяющуюся в воздухе в цехах по производству полистирола²⁰³. Сложные смеси углеводородов и их производных, загрязняющих воздух при изготовлении резиновой обуви, разделены на капиллярных колонках и идентифицированы различными физико-химическими методами²⁰⁴. На капиллярных колонках с силиконами при программировании температуры удалось разделить и идентифицировать до двухсот углеводородов C₃—C₁₂, содержащихся в выхлопных газах автомобильных и дизельных двигателей²⁰⁵. Абсолютное количество сажи в отработанных газах автомобиля также определяли методом газовой хроматографии после улавливания сажи ситалловым фильтром и пиролиза пробы²⁰⁶, а очень токсичный тетраэтилсвинец в концентрации 1 мг/м³ был определен в воздухе с помощью ЭЗД²⁰⁷.

Особенно ценную информацию о составе воздушных загрязнений дает сочетание газовой хроматографии и масс-спектрометрии. Этим методом контролированы содержание органических загрязнений в воздухе промышленной и городской зон^{208, 209}. Пробу анализируемого воздуха пропускали через осушитель и охлаждаемую ловушку с тенаксом GC²¹⁰ или хромосорбом W, пропитанным силиконом²¹¹; сконцентрированные примеси вытесняли из ловушки при нагревании в капиллярную колонку, соединенную с масс-спектрометром.

2. Пары и аэрозоли труднолетучих углеводородов

Хроматографический анализ углеводородов с высоким молекулярным весом встречает определенные трудности, связанные с отбором проб, разделением и детектированием высококипящих соединений. Высокомолекулярные органические загрязнители в виде аэрозолей, а также адсорбированные на взвешенных в воздухе частицах пыли, улавливают с помощью механических или электростатических фильтров и фракционируют методом экстракции или тонкослойной хроматографии. Способы выделения органических веществ из аэрозолей и пыли, аппаратура и методы анализа подобных загрязнений воздуха описаны в работах^{212, 213}.

Более ста органических веществ (C₆—C₂₀) идентифицировано в городском воздухе после пропускания пробы через сигаретный фильтр из активированного угля или через колонку с графитированной сажей, с последующей экстракцией сорбированных соединений сероуглеродом и хроматографированием выделенных веществ на капиллярной колонке с силиконовой жидкостью²¹⁴. Идентификацию компонентов таких сложных смесей осуществляют обычно методом хромато-масс-спектрометрии^{214, 215}.

В последние годы газовую хроматографию все чаще используют для решения важной проблемы определения в воздухе полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), многие из которых обладают канце-

рогенной активностью. Содержащиеся в воздухе ПАУ, которые обычно адсорбируются на частицах пыли, концентрируют на активированном угле²¹⁶ или собирают на фильтр из стекловолокна²¹⁷; затем их извлекают экстракцией бензолом, циклогексаном или нитрометаном и далее анализируют методом газовой хроматографии. Простой прибор для эффективного отбора таких проб, состоящий из змеевикового холодильника с тенаксом GC, описан в²¹⁸. Для разделения микроконцентраций ПАУ в настоящее время успешно используют модифицированные сорбенты. На короткой колонке с целитом-545, поверхность которого покрыта линейным полиэтиленом, можно при программировании температуры от 70 до 290°С разделить 16 полиароматических углеводородов²¹⁹, причем разделяются даже такие пары, как фенантрен — антрацен, хризен — бензантрацен, перилен и 3,4-бензпириен. Не менее эффективной оказалась и колонка с графитированной сажей²²⁰, а также сажей, пропитанной небольшим количеством полифенилового эфира²²¹. Такая насадка позволяет всего за 30 мин разделить 3,4- и 1,2-бензпириены, а антрацен и фенантрен — за 2—3 мин (при 320°С).

Высокой селективностью в анализе ПАУ обладает метод, сочетающий газохроматографическое разделение со спектрофлуориметрическим детектированием²²². Флуориметрический детектор, чувствительность которого по флуорену не менее 5 нг, позволяет селективно детектировать даже взаимно перекрывающиеся на хроматограммах пики ПАУ²²³. Для еще большего повышения селективности таких анализов прибегают к предварительному выделению ПАУ из пробы воздуха с помощью тонкослойной хроматографии²²⁴. Около 40 новых ПАУ было идентифицировано в воздухе после разделения экстракта пробы методом жидкостной хроматографии на колонке с силикагелем с последующим газохроматографическим анализом на капиллярной колонке и применении масс-спектрометра²²⁵. Этот метод в последние годы применяется особенно часто, причем для идентификации полиароматических соединений используется сочетание газовой хроматографии, масс-спектрометрии, ядерного магнитного резонанса и ЭВМ²²⁶.

Успехи в области газохроматографического анализа полиядерных углеводородов, достигнутые в последние годы, обсуждают авторы работы²²⁷, которые отмечают, что экстракция пробы ПАУ с фильтров из стекловолокна, проводимая в аппарате Сокслета, требует большой затраты времени и плохо воспроизводима, и рекомендуют использовать для этой цели жидкофазную экстракцию с применением ультразвука или еще более эффективную газофазную экстракцию.

3. Кислородсодержащие органические соединения

Одним из наиболее токсичных загрязнителей атмосферы является пероксиацетилнитрат (ПАН), образующийся наряду с другими соединениями при фотолизе выхлопных газов автомобилей или в результате атмосферных фотохимических реакций, в которых участвуют углеводороды и окислы азота. Для анализа реакционноспособного ПАН и алкилнитратов применяют стеклянную или тефлоновую колонку с насадкой из полиэтиленгликоля на хромосорбе W и затем ЭЗД, селективно фиксирующий ПАН в смеси с углеводородами^{228, 229}. Точно так же анализируют токсичные нитроолефины²³⁰, пероксипропионилнитрат и пероксибензоилнитрат²³¹.

Для отделения микропримесей полярных альдегидов, кетонов и спиртов от углеводородов применяли составную хроматографическую колонку с детергентом ОП-7 и высокополярным цианэтокпропаном, ко-

торые входили и в состав насадки обогатительной колонки²³². Определению альдегидов и кетонов в воздухе методом газовой хроматографии посвящены работы^{233, 234}. При анализе спиртов и эфиров в качестве концентратора применяют жидкостной поглотитель со спиртом или *n*-парафиновыми углеводородами или форколонку с активированным углем или силикагелем²³⁵. Селективная экстракция водой адсорбированных на угле спиртов C₁ — C₄ позволяет отделить их от других соединений пробы²³⁶. Разработаны хроматографические методы анализа воздуха на содержание фенолов; фенолы разделяли на капиллярных и насадочных колонках^{237, 238}. Для разделенного определения и идентификации карбоновых кислот воздух пропускают через фильтр из стекловолокна, импрегнированный щелочью, или через колонку с силикагелем, или поглощают кислоты раствором едкого натра²³⁹. Применение капиллярных колонок со скваланом и нитрилсиликоном ХЕ-60 позволило установить состав сложной смеси кислородсодержащих летучих веществ (альдегидов, спиртов, карбоновых кислот), загрязняющих воздух при разложении канифоли²⁴⁰.

4. Органические соединения серы и фосфора. Пестициды

Обзор газохроматографических методов определения летучих органических и неорганических соединений серы с различными детекторами и на разных насадках приведен в работе²⁴¹. Сернистые соединения улавливают из воздуха в концентрационные трубы с силикагелем, активированным углем или тенаксом GC^{242, 243}. Для разделения микроконцентраций органических соединений серы используют в основном те же насадки, что и при анализе углеводородов, а из детекторов предпочтителен ПФД, обладающий высокой чувствительностью и селективностью к летучим соединениям серы²⁴⁴. Газовую хроматографию применяли для анализа серусодержащих одорантов и определения в воздухе других загрязнителей с сильным запахом²⁴⁵, а также для анализа следов высокотоксичного диметилсульфата²⁴⁶.

Хроматографический анализ органических соединений фосфора рассмотрен в²⁴⁷. В настоящее время газовая хроматография является самым чувствительным и наиболее удобным методом анализа наличия в окружающей среде пестицидов, большая часть которых является органическими соединениями фосфора и хлора²⁴⁸. Большинство органических пестицидов достаточно летучи, и это позволяет осуществлять их разделение в паровой фазе при температуре до 250° С. Техника отбора проб воздуха и количественный хроматографический анализ пестицидов обсуждены в^{249, 250}. Микроколичества пестицидов анализируют на стеклянных колонках (во избежание разложения сложных галогенсодержащих молекул) с различными насадками, на которые наносят чаще всего силиконовые неподвижные фазы^{251, 252}; применяют также стеклянные капиллярные колонки в сочетании с ЭЗД²⁵³. После обогащения пробы чувствительность определения пестицидов с помощью ЭЗД может достигать 1 нг/м³ воздуха²⁵¹. Чрезвычайно селективен и чувствителен к фосфорсодержащим пестицидам ТИД, который в настоящее время с успехом используется для их анализа в воздухе²⁵⁴.

5. Галогенсодержащие органические соединения

Фторированные углеводороды²⁵⁵, фторхлоруглеводороды²⁵⁶ и фторорганические кислоты²⁵⁷ в воздухе определяли методом газовой хроматографии с ЭЗД. Кроме того, за последние годы опубликовано большое

количество работ по хроматографическому анализу хлорированных углеводородов, особенно по определению очень токсичного хлористого винила. Способы определения хлорированных углеводородов, предложенные в качестве стандартных, приведены в работе²⁵⁸. Чаще всего хлорорганические соединения концентрируют в коротких колонках с активированным углем²⁵⁹, из которых их десорбируют при нагревании или экстрагируют органическим растворителем; при разделении этих соединений в качестве неподвижных жидких фаз применяют главным образом силиконы, углеводороды и фталаты.

Для детектирования микропримесей галогенуглеводородов чаще других применяют КУЛД и ЭЗД^{260, 261}, последний из которых является почти идеальным детектором для анализа галогенсодержащих веществ. Он практически нечувствителен к углеводородам, в то время как его чувствительность к некоторым органическим соединениям хлора может достигать $8,5 \cdot 10^{-11} \%$ ²⁶². В то же время для анализа хлористого винила (один атом хлора в молекуле) чаще применяют ПИД²⁶³. Для отбора пробы загрязненного винилхлоридом воздуха используют тенакс GC и другие адсорбенты, наилучшим из которых является активированный уголь. Если в качестве экстрагента применять сероуглерод, то эффективность десорбции хлористого винила с угля составляет $>90\%$ ²⁶⁴.

Метод газовой хроматографии применяли для анализа хлорсодержащих пестицидов²⁶⁵, сложных смесей фреонов²⁶⁶, а также полихлорбифенилов²⁶⁷ и других хлорорганических загрязнителей атмосферного и промышленного воздуха²⁶⁸.

6. Азотсодержащие органические вещества

При пропускании 20 л воздуха через поглотитель с этианолом можно определить 1 мг/м³ изомеров нитротолуола²⁶⁹. Описан газохроматографический анализ воздуха, загрязненного бензолом, хлор- и нитробензолом²⁷⁰, а также летучими N-нитрозосоединениями²⁷¹. Для определения нитрилов, к которым одинаково чувствительны ЭЗД и ПИД, применяли второй из детекторов, с помощью которого в 1 мл пробы удалось обнаружить $5 \cdot 10^{-5} \%$ акрилонитрила^{272, 273}. Микроконцентрации 2,4-толуилендиизоцианата фиксировались в воздухе с помощью ЭЗД²⁷⁴. Точность хроматографического определения в воздухе моно-, ди- и триметиламинов при использовании ПИД не ниже 15%, а чувствительность анализа $\sim 0,2 \text{ мг/м}^3$ ^{275, 276}. Хорошие результаты дает концентрирование и разделение аминов на колонках с тенаксом GC²⁷⁷. Пламенно-ионизационный детектор применяли и для определения микропримесей анилина²⁷⁸, пиридина, пиколинов, лутидинов и других пиридиновых оснований, загрязняющих воздух при производстве дегтя и пека²⁷⁹. Анализ сложных смесей полициклических хинонов в атмосфере описан в работе²⁸⁰.

VII. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методы газохроматографического анализа загрязнений окружающей среды интенсивно развиваются. Среди последних опубликованных работ целесообразно отметить следующие.

Оценка источников загрязнения атмосферы приведена в²⁸⁴, а проблемы анализа при контроле загрязнения окружающей среды обсуждаются в обзоре²⁸⁵. Опубликован подробный обзор методов анализа загрязненного воздуха²⁸⁶. Следует выделить недавно опубликованные специальные обзоры по газохроматографическому анализу воздуха^{287–289}.

Общие принципы и техника отбора проб воздуха обсуждены в обзорах^{290, 291}, а критерии оценки методов улавливания вредных примесей

из воздуха на твердые сорбенты разобраны в²⁹²; чаще всего для этой цели применяется активированный уголь²⁹³ или полимерные сорбенты²⁹⁴. Перспективным сорбентом является пенополиуретан, который оказался хорошим материалом ловушек для концентрирования примесей фталатов²⁹⁵, пестицидов^{296, 297}, полихлорифенилов²⁹⁷ и ПАУ²⁹⁸. Очень эффективными сорбентами для микропримесей различных химических веществ оказались полисорбимид-1²⁹⁹ и новые углеродсодержащие сорбенты — карбохром-5 и амберсорб ХЕ-340^{299, 300}. Описаны различные устройства и фильтры для улавливания твердых частиц и аэрозолей^{301—303}. Найдены селективные сорбенты для окиси углерода. К ним относятся серебро^{304, 305} и медьсодержащие³⁰⁵ цеолиты.

Все чаще при анализах воздуха используется электронно-захватный микродетектор, который применяется при работе со стеклянными капиллярными колонками³⁰⁶. Дальнейшее развитие получили принципы детектирования примесей вредных веществ в воздухе с помощью КУЛД³⁰⁷, кондуктометрического³⁰⁸, ультразвукового³⁰⁹ и пьезоэлектрического³¹⁰ детекторов, пироэлектрического катарометра³¹¹, фотометрического³¹² и электрохимического³¹³ детекторов. Для анализа микроколичеств металлов весьма перспективно сочетание газохроматографического разделения с такими детектирующими системами, как атомно-абсорбционный³¹⁴ и атомно-флуоресцентный³¹⁵ спектрометры. Исключительно высокой чувствительностью к органическим веществам с большим числом атомов углерода обладает полупроводниковый детектор³¹⁶. Перспективным детектором для анализа многих неорганических соединений является аэрозольный детектор³¹⁷, а с помощью неонового ионизационного детектора можно без предварительного концентрирования определять в воздухе около 10⁻⁵ об.% окиси углерода³¹⁸. Для повышения чувствительности детектирования предлагается целый ряд новых методов, основанных на реакционной газовой хроматографии и используемых для определения в воздухе микропримесей фтористого водорода³¹⁹, соединений галогенов³²⁰, стирола³²¹, карбоновых кислот³²² и бис-хлорметилового эфира³²³. Общие принципы химического умножения (концентрирования) примесей на основе реакционной газовой хроматографии изложены в³²⁴.

Разработаны новые варианты различных способов приготовления стандартных смесей веществ для калибровки детекторов^{325—327}, причем особенно часто для этих целей применяются проницаемые полимерные мембранны^{328, 329}. Описаны новые способы приготовления эффективных стеклянных капиллярных колонок³³⁰ и способы использования капиллярных колонок для высокочувствительного количественного анализа примесей³³¹. Для идентификации микропримесей вредных веществ в сложных композициях загрязненного воздуха чаще других используется метод ГХМС^{332, 333}. Для этой же цели были успешно применены микроволновой гелиевый детектор³³⁴, сочетание газовой хроматографии с ИК- и ЯМР-спектроскопией³³⁵ и идентификация компонентов сложных смесей углеводородов с помощью индексов удерживания³³⁶.

Газовая хроматография применялась для определения в воздухе микропримесей фосгена³³⁷, окислов азота³³⁸, синильной кислоты³³⁹, озона³⁴⁰, неорганических соединений серы^{341, 342}, окиси углерода^{343, 344}, постоянных газов³⁴⁵, металлоорганических соединений³⁴⁶ и металлов в виде хелатов³⁴⁷. Недавно опубликованы два подробных обзора по газохроматографическому определению металлов, в том числе — летучих комплексов металлов с органическими лигандами^{348, 349}.

Много работ посвящено определению в воздухе примесей органических веществ. Методы анализа углеводородов и других органических соединений в твердых частицах пыли и аэрозолях описаны в^{350—356}.

Сложные смеси загрязнителей воздуха, выделяющиеся из полимеров и эластомеров, проанализированы в работах^{357, 358}, а определению многочисленных органических веществ в городском и сельском воздухе методом ГХМС посвящены работы^{299, 300}. Загрязняющие воздух выхлопные газы автомобилей анализировались в работе³⁵⁹. Дальнейшее развитие получил газохроматографический метод определения в воздухе следовых количеств ПДУ^{360–362}, причем для разделения этих канцерогенных веществ были использованы стальные и стеклянные капиллярные колонки. Описано определение в воздухе фталатов³⁶³, муравьиной кислоты³⁶⁴, фенолов³⁶⁵, ацетона³⁶⁶, акролеина и изопрена³⁶⁷, бифенила³⁶⁸, перокси-ацетилнитрата³⁶⁹, различных растворителей³⁷⁰ и одорантов³⁷¹.

С помощью газовой хроматографии успешно анализировались амины³⁷², нитро соединения³⁷³ и обладающие канцерогенной активностью нитрозоамины^{374, 375}. Анализировались одоранты, содержащие органические и неорганические соединения серы^{376–378}, токсичные низкомолекулярные хлоруглеводороды^{379–382} и очень низкие концентрации канцерогенных хлористого винила^{383–385} и трихлорэтилена³⁸⁶. С помощью ЭЗД успешно определяли в воздухе следовые количества пестицидов^{387, 388}, полихлорбифенилов³⁸⁹ и бис-хлорметилового эфира³⁹⁰.

Для оперативного контроля за состоянием воздушной среды (в городах, промышленных центрах, на предприятиях и т. п.) в последние годы созданы многочисленные автоматические газоанализаторы, обзор применения которых приведен в³⁹¹. Созданы газохроматографические анализаторы, предназначенные специально для определения в воздухе примесей окиси углерода³⁹², реакционноспособных углеводородов³⁹³, для анализа паров растворителей³⁹⁴, определения хлористого винила³⁹⁵, контроля содержания в атмосфере двуокиси серы³⁹⁶, паров пестицидов³⁹⁷ и бис-хлорметилового эфира³⁹⁸.

Существующие в настоящее время проблемы атмосферной и промышленной санитарной химии сводятся в основном к точному и чувствительному определению содержания в приземном слое сероводорода, двуокиси серы, соединений галогенов, различных кислых газов и идентификации и определению целого ряда раздражающих глаза и дурнопахнущих веществ. Очевидно, что газовая хроматография, а особенно хромато-масс-спектральный анализ с обработкой получаемой информации на ЭВМ, может оказать существенную помощь при исследовании качественного состава даже очень сложных композиций загрязнителей воздуха, состоящих из нескольких сот химических соединений, а также для точной количественной оценки уровня загрязненности воздуха.

За последние годы резко повысился интерес к стандартизации аналитических методов оценки загрязненного воздуха³. В настоящее время существует острая необходимость унификации методов анализа фотокимических оксидантов, окислов азота, серы и углерода и взвешенных в воздухе твердых частиц. Обоснована необходимость разработки стандартных газохроматографических методов анализа углеводородов в атмосфере²⁸¹.

Такие методы разработаны и для других органических соединений^{3, 16, 282, 283}.

* * *

В заключение следует отметить, что газовая хроматография стала основным методом анализа загрязненного воздуха, и с ее помощью в настоящее время определяются практически все примеси органических и многих неорганических веществ, а также попадающие в воздух аэро-

золи металлов и металлоорганические соединения. Однако до сих пор в этой области анализа микропримесей остается нерешенным целый ряд проблем, связанных с получением представительных проб воздуха, концентрированием примесей, чувствительным и специфичным детектированием анализируемых веществ на фоне мешающих примесей, а также достоверной идентификацией примесей после хроматографического разделения.

Решение проблемы отбора проб воздуха, являющейся по существу проблемой концентрирования примесей, во многом зависит от создания полимерных сорбентов типа «тенакс», позволяющих эффективно улавливать из загрязненного воздуха различные химические соединения. С другой стороны, не менее действенным является селективное улавливание примесей с помощью реакционно-сорбционных форколонок, установленных перед концентратором примесей. Этот способ отбора проб, по нашему мнению, наиболее перспективен, поскольку он значительно облегчает последующую идентификацию анализируемых веществ и ускоряет анализ. Заслуживает внимания также способ отбора (концентрирования) примесей путем барботирования воздуха через активную жидкость.

Для целей хроматографического анализа примесей в воздухе используется около 10 селективных и чувствительных детекторов (ЭЗД, ПФД, КУЛД и др.), однако все еще нет подобных детекторов для селективного обнаружения микропримесей неорганических веществ (особенно окиси углерода) на фоне мешающих примесей органических соединений пробы. Создание детекторов, селективных к основным классам загрязнителей воздуха, обусловлено необходимостью в некоторых случаях фиксировать лишь целевые (т. е. обычно наиболее токсичные) компоненты пробы на фоне всех остальных загрязняющих воздух веществ.

Наиболее достоверные сведения о составе сложных смесей загрязнителей воздуха дает использование метода ГХМС, однако широкое применение этого метода ограничено высокой стоимостью анализов. Это обусловило необходимость разработки более простых способов идентификации примесей, основанных, например, на использовании реакционной газовой хроматографии или хромато-распределительного метода анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Chovin, Bull. soc. chim. France, 1974, 2655.
2. A. P. Altshuller, Anal. Chem., 37, 11 (1965).
3. B. E. Saltzman, J. E. Cuddoback, там же, 47, 1 (1975).
4. A. P. Altshuller, Advances in Chromatography, v. 5, London — N. Y., Marcel Dekker, 1968, p. 229.
5. P. Кацер, в кн. Успехи хроматографии, «Наука», М., 1972, стр. 193.
6. T. A. Gosink, Environ. Sci. Technol., 9, 630 (1975).
7. W. Leithe, Die Analyse der Luft und ihrer Verunreinigungen in der freien Atmosphäre und am Arbeitsplatz, XV, Wiss. Verlagsges, Stuttgart, 1974.
8. C. Morris, Lab. Pract., 23, 513 (1974).
9. Ю. С. Другов, Канд. дис., НИИ гигиены труда и профзаболеваний АМН СССР, М., 1969.
10. В. Г. Березкин, В. С. Татаринский, Газо-хроматографические методы анализа примесей, «Наука», М., 1970.
11. A. Zlatkis, H. A. Lichtenstein, A. Tishbee, Chromatographia, 6, 67 (1973).
12. C. L. Fraust, Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., 36, 278 (1975).
13. Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., 32, 404 (1971).
14. J. E. Guddoback, W. R. Burg, S. R. Birch, Environ. Sci. Technol., 9, 1168 (1975).
15. L. D. White, D. G. Taylor, P. A. Mauer, R. E. Kupel, Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., 31, 245 (1970).

16. NIOSH Manual of Analytical Methods, U. S. Department of Health, Education and Welfare, Cincinnati, Ohio, 1974.
17. H. Bartels, B. Prijs, in Advances in Chromatography, v. 11, ed. J. C. Giddings, R. A. Keller, N. Y., Marcel Dekker, 1974, p. 196.
18. L. Dubois, J. L. Monkman, *Microchim. Acta*, 1970, № 2, 313.
19. J. W. Russel, *Environ. Sci. Technol.*, 9, 1175 (1975).
20. A. Zlatkis, W. Bertsch, D. Bafers, H. M. Lieblich, *J. Chromatogr.*, 91, 379 (1974).
21. J. S. Parsons, S. Mitzner, *Environ. Sci. Technol.*, 9, 1053 (1975).
22. W. A. Aue, D. R. Younker, *J. Chromatogr.*, 88, 7 (1974).
23. J. Novak, V. Vasak, J. Janak, *Anal. Chem.*, 37, 660 (1965).
24. B. Н. Борисов, Б. В. Иоффе, А. Г. Витенберг, Ж. аналит. химии, 30, 1289 (1975).
25. C. Nicotra, A. Cornu, R. Massot, P. Perilhon, *Gas Chromatography 1972*, ed. E. G. Perry, Appl. Sci. Publ., London, 1973, p. 9.
26. Е. В. Вагин, в сб. Газовая хроматография, Тр. III Всесоюзн. конф., Дзержинск, 1966, стр. 467.
27. A. Dravnieks, B. K. Krotozynski, *J. Gas Chromatogr.*, 4, 367 (1966).
28. H. Binder, *J. Chromatogr.*, 25, 189 (1966).
29. Г. Мюллер, Г. Гнаук, Газы высокой чистоты, «Мир», М., 1968.
30. J. Williams, *Anal. Chem.*, 37, 1723 (1965).
31. W. W. Bunn, E. R. Deane, D. W. Klein, R. D. Kleopfer, *Water, Air and Soil Pollut.*, 4, 367 (1975).
32. А. А. Жуховицкий, В. В. Наумова, М. С. Селенкина, Н. М. Туркельтауб, В. П. Шварцман, А. Ф. Шляхов, см. 26, 1966, стр. 74.
33. А. А. Жуховицкий, Н. М. Туркельтауб, Т. В. Георгиевская, ДАН СССР, 92, 987 (1953).
34. А. А. Жуховицкий, Н. М. Туркельтауб, там же, 143, 646 (1962).
35. А. А. Жуховицкий, Н. М. Туркельтауб, Л. А. Малюсов, А. Ф. Шляхов, В. В. Наумова, Т. И. Погребная, Зав. лабор., 29, 1162 (1963).
36. Б. К. Крылов, В. И. Калмановский, там же, 35, 152 (1969).
37. V. M. Sakharov, G. S. Beskova, A. I. Butusova, *J. Chromatogr.*, 69, 71 (1972).
38. R. E. Kaiser, *Chromatographia*, 2, 453 (1969).
39. R. E. Kaiser, там же, 5, 281 (1972).
40. В. Бражников, Дифференциальные детекторы для газовой хроматографии, «Наука», М., 1974.
41. D. Jentzsch, E. Otte, *Detektoren in Gas Chromatography*. Bd. 14, Akad. Verlag, Frankfurt-am-Main, 1970.
42. E. R. Adlard, *Crit. Revs Anal. Chem.*, 5, 1 (1975).
43. D. A. Leathard, in Advances in Chromatography, v. 13, ed. J. C. Giddings, R. A. Keller, J. Cazes, N. Y., Marcel Dekker, 1975, p. 324.
44. M. Krejci, M. Dressler, *Chem. listy*, 65, 574 (1971).
45. В. С. Мирзаянов, В. Г. Березкин, В. А. Никольский, Ж. аналит. химии, 21, 1239 (1966).
46. B. A. Schaefer, *J. Chromatogr. Sci.*, 10, 110 (1972).
47. A. T. Blades, там же, 10, 693 (1972).
48. B. A. Schaefer, D. M. Douglas, там же, 9, 612 (1971).
49. W. C. Askew, K. D. Maduskar, там же, 9, 702 (1971).
50. C. H. Hartmann, AIAA Paper, (1971), № 1046, 6.
51. A. T. Blades, *J. Chromatogr. Sci.*, 8, 414 (1970).
52. W. C. Askew, *Anal. Chem.*, 44, 633 (1972).
53. V. G. Berezhkin, L. A. Shkolina, *J. Chromatogr.*, 119, 33 (1976).
54. J. Lassa, A. Korus, M. Kilarska, Rept. Inst. fiz. jadr. Krakowie, 1970, № 738, 16.
55. H. Hein, *Chem. Lab. und Betr.*, 25, 241 (1974).
56. F. A. Perner, J. B. Angel, 24-th Electron. Compan. Conf., Statler Hilton, Washington, 1974, p. 162.
57. P. G. Simmonds, A. J. Lovelock, J. E. Lovelock, *J. Chromatogr.*, 126, 3, (1976).
58. J. E. Lovelock, там же, 99, 3 (1974).
59. E. D. Pellizzari, там же, 98, 323 (1974).
60. M. E. Morrison, R. G. Rinker, W. H. Corcoran, *Anal. Chem.*, 36, 2256 (1964).
61. M. Kilarska, *Chem. anal. (PNR)*, 15, 953 (1970).
62. V. V. Brazhnikov, K. I. Sakodyniski, *J. Chromatogr.*, 66, 361 (1972).
63. Методы-спутники в газовой хроматографии, в сб., ред. В. Г. Березкина, «Мир», М., 1972.
64. P. G. Simmonds, G. R. Shoemake, J. E. Lovelock, H. C. Lord, *Anal. Chem.*, 44, 860 (1972).
65. Д. Б. Гиренко, М. А. Клисенко, Укр. хим. ж., 41, 422 (1975).
66. P. R. Roberts, S. K. Sood, *Atmos. Environ.*, 10, 403 (1976).
67. B. Gutsche, R. Herrmann, K. Rüdiger, *Z. anal. Chem.*, 258, 273 (1972).
68. M. C. Bowman, M. Beroza, K. R. Hill, *J. Chromatogr. Sci.*, 9, 162 (1971).

69. R. Jeltes, E. Burghardt, R. J. Koch, J. G. Koen, P. H. Tomassen, Proc. III Int. Clean. Air Congr., Düsseldorf, 1973, S. 42.
70. R. F. Addison, R. G. Ackman, J. Chromatogr., 47, 421 (1970).
71. J. Sevcik, Chromatographia, 4, 195 (1971).
72. D. G. Greer, T. J. Bydalek, Environ. Sci. Technol., 7, 153 (1953).
73. R. K. Stevens, J. D. Mulik, A. E. O'Keeffe, K. J. Krost, Anal. Chem., 43, 827 (1971).
74. B. Kolb, J. Bishoff, J. Chromatogr. Sci., 12, 625 (1974).
75. W. A. Aul, K. O. Gerhardt, S. Lakda, J. Chromatogr., 63, 237 (1971).
76. T. E. Applebury, M. J. Schaer, J. Air Pollut. Contr. Assoc., 20, 83 (1970).
77. G. Castello, S. Munari, Chem. e. Ind., 51, 469 (1969).
78. А. В. Маркевич, С. Л. Добычин, Б. А. Герасимов, А. А. Гнитецкая, В. М. Партиспанян, в сб. Газовая хроматография, НИИТЭХИМ, М., 1966, вып. 4, стр. 61.
79. J. E. Longbottom, Anal. Chem., 44, 1111 (1972).
80. F. A. Seravallo, T. H. Risby, J. Chromatogr. Sci., 12, 585 (1974).
81. B. Versino, H. Knöppel, M. deGroot, A. Peil, J. Poelman, H. Schauenburg, H. Vissers, F. Geiss, J. Chromatogr., 122, 373 (1976).
82. Ю. С. Другов, в сб. Охрана труда и техника безопасности, очистка сточных вод и отходящих газов в химической промышленности. НИИТЭХИМ, М., 1969, вып. 1, стр. 26.
83. J. May, Staub, 25, 153 (1965).
84. M. Benarie, D. Bodin, Atmos. Environ., 8, 193 (1974).
85. P. A. Pella, E. E. Hughes, J. K. Taylor, Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., 36, 755 (1975).
86. V. Svojanovsky, M. Krejci, K. Tesaric, J. Janak, Chrom. Rev., 8, 90 (1966).
87. M. Pribyl, Z. anal. Chem., 217, 7 (1966).
88. Д. К. Коллеров, К. Д. Мгалоблишвили, Измерит. техника, 1968, № 7, 50.
89. A. E. O'Keeffe, G. C. Ortman, Anal. Chem., 38, 760 (1966).
90. H. Kettner, Staub, 29, 153 (1969).
91. R. K. Stevens, A. E. O'Keeffe, G. C. Ortman, Environ. Sci. Technol., 3, 652 (1969).
92. L. De Maio, Instrum. Technol., 19, 37 (1972).
93. F. Lindquist, R. W. Lanting, Atmos. Environ., 6, 943 (1972).
94. J. R. McNesby, R. Byerly, J. Taylor, E. Hughes, Nat. Bur. Stand. U. S. Tech. Note, 1972, № 711, 68.
95. G. O. Nelson, L. E. Swisher, R. D. Taylor, B. E. Bigler, Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., 36, 49 (1975).
96. D. P. Lucero, J. D. Barden, J. W. Paljng, Пат. США, 3833016 (1974); РЖХим., 1975, 13 и 722.
97. D. Meigh, Chem. e. Ind., 35, 1487 (1967).
98. Ю. С. Другов, в сб. Охрана труда и техника безопасности, очистка сточных вод и отходящих газов в химической промышленности, НИИТЭХИМ, М., 1972, вып. 8, стр. 3.
99. В. А. Попов, Гигиена и санитария, 1973, № 2, 80.
100. J. C. Hilborn, J. L. Monkman, Sci. Total Environ., 4, 97 (1975).
101. В. А. Попов, К. В. Печеникова, Зав. лабор., 40, 1 (1974).
102. Д. К. Коллеров, Метрологические основы газоаналитических измерений, Изд. Комитета стандартов, мер и измер. приборов, М., 1967.
103. W. Cantreels, K. Van Canwenbergh, Atmos. Environ., 10, 447 (1976).
104. H. Atanus, West. Elc. Eng., 18, 39 (1974).
105. В. Г. Березкин, В. Д. Лощилова, А. Г. Панков, В. Д. Ягодовский, Хромато-распределительный метод, «Наука», М., 1976.
106. New Methods in Environmental Chemistry and Toxicology, Research Conference on New Methodology in Ecological Chemistry, November 23–25, 1973, Japan, Tokyo. 1973.
107. Compilation Gas Chromatographic Data, ed. O. E. Schupp, J. S. Lewis, Philadelphia, ASTM Data Series Publ., № DS 25-A, 1967.
108. S. T. Preston, A Guide to the Analysis of Hydrocarbons by Gas Chromatography, Evanston, Polyscience Corp., 1969.
109. Gas Chromatographic Data Compilation, Suppl. 1, ed. O. E. Schupp, J. S. Lewis, Philadelphia, ASTM AMD 25 AS-1, 1971.
110. R. C. Gripper, Identification of Organic Compounds with the Aid of Gas Chromatography, McGraw-Hill, N. Y., 1973.
111. В. Г. Березкин, Аналитическая реакционная газовая хроматография, «Наука», М., 1966.
112. L. Peyron, Chim. anal., 52, 1384 (1970).
113. D. A. Lethard, B. C. Shurlock, Identification Techniques in Gas Chromatography, Wiley Intersci., London, 1970, p. 66.
114. L. Peyron, Riv. Ital. essenze profumi, piante offic., aromi, saponi, cosmet. aerosol., 57, 561 (1975).
115. D. A. Cronin, J. Gilbert, J. Chromatogr., 71, 251 (1972).
116. L. Grupinski, Staub-Reinhalt. Luft, 25, 484 (1965).

117. Л. А. Школина, Е. Е. Кугучева, В. Г. Березкин, О. А. Артемова, Зав. лабор., 41, 787 (1975).
118. Ю. С. Другов, в сб. Производство шин, РТИ и АТИ, ЦНИИТЭнефтехим, М., 1972, вып. 6, стр. 33.
119. K. H. Bergert, V. Vetz, *Chromatographia*, 7, 681 (1974).
120. Ю. Г. Широков, Ю. С. Другов, Г. В. Муравьевая, Г. А. Летуновская, Гигиена и санитария, 1976, № 1, 50.
121. R. E. Neligan, M. J. Leonard, R. J. Bryan, 150-th American Chemical Society Meetings, Atlantic City, 1965, Proceed, N. Y., 1965.
122. Л. А. Коэн, Количественная газовая хроматография, «Химия», М., 1975.
123. C. A. Young Irving, Amer. Lab., 7, 27 (1975).
124. Б. И. Анивер, Ю. С. Другов, Газовая хроматография неорганических веществ, «Химия», М., 1976.
125. G. Guiochon, C. Pommier, La chromatographie en phase gazeuse en chimie inorganique, Ganthier-Villars, Paris, 1971.
126. Б. И. Анивер, Ю. С. Другов, Ж. аналит. химии, 26, 1180 (1971).
127. F. D. Huillet, P. Urone, J. Gas Chromatogr., 4, 249 (1966).
128. P. Hermann, Proc. III Int. Clean Air Congress, Dusseldorf, 1973, p. 16.
129. K. Ranft, Z. anal. Chem., 269, 18 (1974).
130. S. Zolty, M. Prager, J. Gas Chromatography, 5, 533 (1967).
131. Ю. С. Другов, С. Ф. Яворовская, в сб. Газовая хроматография, НИИТЭХИМ, 1970, вып. 14, стр. 65.
132. R. M. Bethea, M. C. Meador, J. Chromatogr. Sci., 7, 655 (1969).
133. R. Jeltes, E. Burghardt, J. Bremar, Brit. J. Ind. Med., 28, 96 (1971).
134. J. D. Allen, J. Inst. Fuel, 46, 123 (1973).
135. H. Peperstraete, Ingenieursblad, 43, 337 (1974).
136. L. M. Beddows, A. White, J. Brit. Soc. Sci. Glassblowers, 12, 60 (1974).
137. C. E. Döring, R. Geyer, P. Röske, Acta chim. Acad. sci. hung., 73, 399 (1972).
138. J. M. Trowell, Anal. Chem., 37, 1152 (1965).
139. A. Lawson, H. G. McAdie, J. Chromatogr. Sci., 8, 731 (1970).
140. C. E. Döring, R. Geyer, P. Röske, Acta chim. Acad. sci. hung., 75, 89 (1973).
141. O. Grubner, A. S. Goldin, Anal. Chem., 45, 944 (1973).
142. W. D. Ross, G. W. Buttler, T. G. Duffy, W. R. Rehg, M. T. Winger, R. E. Sievers, J. Chromatogr., 112, 719 (1975).
143. E. D. Palmes, A. F. Gunnison, J. M. Di Mation, J. Gunnison, C. Tomczyk, Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., 36, 15 (1975).
144. R. Villapobos, R. L. Chapman, ISA Trans., 10, 356 (1971); РЖХим., 1972, 19И620.
145. D. A. Levaggi, W. Sin, M. Feldstein, E. L. Kothny, Environ. Sci. Technol., 6, 250 (1972).
146. Г. С. Бескова, А. И. Бутусова, В. С. Филиппов, Зав. лабор., 42, 394 (1976).
147. W. E. Wentworth, R. R. Freeman, J. Chromatogr., 79, 322 (1973).
148. J. W. Tesch, W. R. Rehg, R. E. Sievers, Там же, 126, 743 (1976).
149. Л. Г. Березкина, С. В. Мельникова, В. И. Суходолова, Ж. аналит. химии, 28, 177 (1973).
150. K. D. Brunnemann, D. Hoffmann, J. Chromatogr. Sci., 13, 159 (1975).
151. K. Takeyama, T. Morimoto, F. Konishi, Nat. Techn. Rept., 20, 562 (1974).
152. D. R. Paulson, G. F. Moren, Environ. Sci. Technol., 8, 1116 (1974).
153. A. L. Myerson, J. J. Chladzinski, J. Chromatogr. Sci., 13, 554 (1975).
154. W. Leithe, The Analysis of Air Pollutants, Ann Arbor Science Publ., 1971.
155. J. Fogl, M. Fortelný, Chem. Prumysl, 17, 42 (1967).
156. R. Sarteur, J. C. Fayard, Pollut. atmos., 17, 14 (1975).
157. R. Staszewski, J. Chromatogr., 65, 217 (1972).
158. C. S. McCammon, P. M. Quinn, R. E. Kupel, Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., 36, 618 (1975).
159. E. Tosiaki, Anal. Instrum., 14, 83 (1976).
160. D. A. Tourres, Chromatographia, 5, 441 (1972).
161. F. Bruner, P. Ciccioli, C. Bertoni, J. Chromatogr., 120, 200 (1976).
162. J. A. Barynin, M. J. Wilson, Atmos. Environ., 6, 197 (1972).
163. X. Yasujiuki, Anal. Instrum., 13, 211 (1975).
164. X. Yasujiuki, K. Satoshi, K. Ichiro, K. Kazumi, Y. Kenji, Pollut. Contr., 9, 284 (1974).
165. X. Yasujiuki, K. Ichiro, K. Kazumi, Y. Kenji, J. Japan. Oil. Chem. Soc., 24, 317 (1975).
166. Н. А. Элефтерова, Канд. дис., НИУИФ, М., 1975.
167. J. A. Giannovario, R. L. Grob, P. W. Rulon, J. Chromatogr., 121, 285 (1976).
168. C. D. Bohl, E. F. Kaelble, Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., 34, 306 (1973).
169. B. Bersk, W. E. Westlake, F. A. Gunter, J. Agr. Food Chem., 18, 143 (1970).
170. L. Giry, M. Chaigneau, Analysis, 2, 163 (1973).
171. N. Harrison, Ann. Occup. Hyg., 18, 37 (1975).
172. H. W. Grice, D. J. David, J. Chromatogr., 7, 247 (1969).

173. В. Г. Гугля, В. Е. Шепелев, А. А. Жуховицкий, Ж. аналит. химии, 28, 1223 (1973).
174. С. А. Волков, Е. Г. Растворников, Л. Н. Тарасова, Гигиена и санитария, 1973, № 10, 62.
175. A. K. Ghosh, D. P. Rajwar, P. K. Bandyopadhyay, J. Chromatogr., 117, 29 (1976).
176. L. DuBois, A. Zdrojewski, J. L. Monkman, J. Air Pollut. Contr. Assoc., 16, 135 (1966).
177. J. F. Clarke, R. B. Faoro, там же, 16, 212 (1966).
178. H. Nagai, H. Utiki, Hitachi hydron, 53, 499 (1971); РЖХим., 1971, 23Г230.
179. K. Greider, H. Buser, Beitr. Tabakforsch., 6, 36 (1971).
180. J. D. O'Neal, F. L. Rodkey, H. A. Collison, U. S. Gov. Res. Develop., Rep., 70, 54 (1970).
181. Е. Е. Сотников, В. Н. Блинов, С. А. Филиппова, Гигиена и санитария, 1973, № 8, 66.
182. Е. Е. Сотников, Г. А. Газиев, Ж. аналит. химии, 30, 48 (1975).
183. H. W. Lang, R. W. Freedman, S. Afr. Mining Eng. J., 85, 59 (1973).
184. Ю. С. Другов, в сб. Охрана труда и техника безопасности, очистка сточных вод и отходящих газов в химической промышленности, НИИТЭХИМ, М., 1971, вып. 8, стр. 5.
185. P. Moisseyev, P. Cisevics, Газовая хроматография хелатов металлов, «Мир», М., 1967.
186. T. A. Gosink, Anal. Chem., 47, 165 (1975).
187. W. D. Ross, R. E. Sievers, Talanta, 15, 87 (1968).
188. Ю. С. Другов, Г. В. Муравьева, К. М. Гринберг, Г. Н. Нестеренко, Д. Н. Соколов, Зав. лабор., 38, 1305 (1972).
189. W. Bertsch, R. C. Chang, A. Zlatkis, J. Chromatogr. Sci., 12, 175 (1974).
190. P. Ciccioli, G. Bertoni, E. Brancaleoni, R. Fratercangeli, F. Bruner, J. Chromatogr., 126, 757 (1976).
191. М. Т. Дмитриев, Л. Н. Тарасова, Л. Д. Прибылков, Гигиена и санитария, 1972, № 8, 66.
192. T. A. Bellar, J. E. Sigsby, Environ. Sci. Technol., 1, 242 (1967).
193. A. Zlatkis, H. R. Kaufman, D. E. Durbin, J. Chromatogr. Sci., 8, 416 (1970).
194. J. DeGreef, M. DeProft, F. DeWinter, Anal. Chem., 48, 38 (1976).
195. Н. С. Новикова, И. В. Первозданная, Е. В. Терентьевая, Ж. аналит. химии, 31, 1747 (1976).
196. Н. М. Лукьянова, Р. А. Малышева, Р. А. Сивкова, в сб. Промышленность синтетического каучука, ЦНИИТЭнефтехим, М., 1974, вып. 8, стр. 11.
197. Ю. С. Другов, Г. В. Муравьева, в сб. Производство шин, РТИ и АТИ, ЦНИИТЭнефтехим, М., 1971, вып. 6, стр. 18.
198. А. Г. Панков, Б. Б. Шугаев, А. В. Биткина, В. В. Афанасьева, В. Д. Лоцилова, в сб. Токсикология и гигиена продуктов нефтехимии и нефтехимических производств, Ярославль, 1972, стр. 163.
199. S. M. Rapaport, D. A. Fraser, Anal. Chem., 48, 476 (1976).
200. С. А. Леонтьева, Ю. С. Другов, Н. И. Лулова, Н. М. Королева, Ж. аналит. химии, 32, 1638 (1977).
201. С. А. Леонтьева, Ю. С. Другов, Н. И. Лулова, Зав. лабор., 40, 653 (1974).
202. С. А. Леонтьева, Ю. С. Другов, Н. И. Лулова, Там же, 42, 790 (1976).
203. Ю. С. Другов, Г. А. Летуновская, в сб. Очистка промышленных выбросов и техники безопасности на химических предприятиях, НИИТЭХИМ, М., 1975, вып. 1, стр. 22.
204. Ю. С. Другов, Г. В. Муравьева, в сб. Производство шин, РТИ и АТИ, ЦНИИТЭнефтехим, М., 1976, вып. 9, стр. 28.
205. L. J. Papa, D. L. Dinsel, W. C. Harris, J. Gas Chromatogr., 6, 270 (1968).
206. Т. А. Миронова, М. В. Николаева, Д. А. Вяхирев, Зав. лабор., 40, 942 (1974).
207. V. Cantuti, G. Cartoni, J. Chromatogr., 32, 641 (1968).
208. A. Cornu, R. Massot, C. Nicotra, P. Perilhon, R. Faivre-Pierret, A. Tregoures, M. C. Lopez, Inform. Chem., 1975, № 142, 127.
209. В. А. Исидоров, И. Г. Зенкевич, Б. В. Иоффе, Применение молекулярной хроматографии для анализа окружающей среды и исследования биохимических процессов, Самарканд, 1976, Тезисы докл. симпоз., М., 1976, стр. 11.
210. J. P. Mieure, M. W. Dietrich, J. Chromatogr. Sci., 11, 559 (1973).
211. K. H. Bergert, V. Betz, D. Pruggmayer, Chromatographia, 7, 115 (1974).
212. G. Ketseridis, J. Hahn, Z. anal. Chem., 273, 257 (1975).
213. H. Matsushita, K. Arashidani, H. Hayashi, Japan. Anal., 25, 412 (1976).
214. K. Grob, G. Grob, J. Chromatogr., 62, 1 (1971).
215. A. Raymond, G. Guiochon, Environ. Sci. Technol., 8, 143 (1974).
216. A. Stefanescu, L. Stanescu, Rev. Chim., 17, 307 (1966).
217. H. Utaka, Hitachi hyoron, 52, 708 (1970); РЖХим., 1971, 6Г204.
218. Process. Eng., 1976, № 2, 89.
219. W. A. Aue, C. R. Hastings, K. O. Herhardt, J. Chromatogr., 99, 45 (1974).
220. A. Libertti, L. Zoccolillo, Proc. of TECOMAP, 1973, Helsinki; WMO, Geneva, 1974, p. 89.

221. F. Brunner, P. Ciccioli, F. DiNardo, J. Chromatogr., 99, 661 (1974).
 222. M. C. Bowman, M. Beroza, Anal. Chem., 40, 535 (1968).
 223. Fluorescence News, 5, 6 (1970).
 224. L. Strömberg, G. Widmark, J. Chromatogr., 49, 334 (1970).
 225. R. C. Lao, R. S. Thomas, H. Oja, L. Dubois, Anal. Chem., 45, 908 (1973).
 226. R. C. Lao, R. S. Thomas, J. L. Monkman, Advances in Chromatography 1975, ed. A. Zlatkis, X Chromatogr. Symp., Houston, Texas, 1975, p. 681.
 227. H. P. Burchfield, E. E. Green, R. J. Wheeler, S. M. Billedean, J. Chromatogr., 99, 697 (1974).
 228. S. Penkett, F. J. Sandals, J. E. Lovelock, Atmos. Environ., 9, 139 (1975).
 229. B. Dimitriades, J. Air Pollut. Contr. Assoc., 17, 460 (1967).
 230. E. R. Stephens, M. A. Price, J. Chem. Educ., 50, 351 (1973).
 231. J. M. Heuss, W. A. Glasson, Environ. Sci. Technol., 2, 1109 (1968).
 232. М. Т. Дмитриев, Л. Д. Прибылков, Гигиена и санитария, 1975, № 2, 67.
 233. D. A. Levaggi, M. Feldstein, J. Air Pollut. Contr. Assoc., 20, 312 (1970).
 234. J. Hovorka, Chem. prum., 26, 75 (1976).
 235. R. Jeltes, J. Chromatogr., 24, 402 (1966).
 236. Л. А. Русланова, В. С. Татаринский, Г. И. Волкова, В. Г. Березкин, А. К. Жомов, в сб. Научные работы НИИ охраны труда, М., 1968, вып. 51, стр. 66.
 237. W. A. Dietz, J. Chromatogr. Sci., 10, 423 (1972).
 238. A. K. Ayhan, B. X. Tuxane, в сб. Исследования по профессиональной медицине в Эст.ССР, Таллин, 1975, стр. 17.
 239. M. Okabayashi, T. Ishiguro, T. Hasegawa, Japan Anal., 25, 436 (1976).
 240. Ю. С. Другов, Г. В. Муравьева, Ж. аналит. химии, 31, 2205 (1976).
 241. P. Ronkainen, J. Denslow, O. Leppänen, J. Chromatogr. Sci., 11, 384 (1973).
 242. R. V. Carter, B. Linsky, Atmos. Environ., 8, 57 (1974).
 243. W. Bertsch, F. Hsu, A. Zlatkis, Anal. Chem., 48, 928 (1976).
 244. S. Hasinski, Chem. anal. (PRL), 20, 1135 (1975).
 245. H. Maarse, M. C. Brauw, Chem. e Ind., 1974, № 1, 36.
 246. E. Ellgehausen, Z. anal. Chem., 272, 284 (1974).
 247. F. Eisenberg, Anal. Chem. Phosphor Compounds, N. Y., 1972, p. 69.
 248. Environmental Pollution by Pesticides, ed. C. A. Edwards, Plenum Press, London, 1973.
 249. J. W. Miles, L. E. Fetzer, G. W. Pearce, Environ. Sci. Technol., 4, 420 (1970).
 250. L. F. Fishbein, Chromatography of Environmental Hazards, v. 3, Pesticides, Elsevier, Amsterdam, 1975.
 251. T. Wakimoto, R. Tatsukawa, T. Ogawa, I. Watanabe, Japan Anal., 23, 790 (1974).
 252. K. Beyermann, W. Eckrich, Z. anal. Chem., 269, 279 (1974).
 253. J. J. Franken, H. L. Vader, Chromatographia, 6, 22 (1973).
 254. J. Sherma, F. M. Shafik, Arch. Environ. Contam. Toxicol., 3, 55 (1975).
 255. L. Zafonte, N. E. Hester, E. R. Stephens, O. C. Taylor, Atmos. Environ., 9, 1007 (1975).
 256. P. G. Simmonds, S. L. Kerrin, J. E. Lovelock, F. H. Shair, там же, 8, 209 (1974).
 257. Yu Ming-Ho, G. W. Miller, Environ. Sci. Technol., 4, 492 (1970).
 258. Anal. Chim. Acta, 82, 1 (1976).
 259. A. J. Murray, J. P. Rilly, Nature, 242, 37 (1973).
 260. D. Lillian, H. B. Singh, Anal. Chem., 46, 1060 (1974).
 261. G. McCannell, D. M. Ferguson, C. R. Pearson, Endeavour, 34, 13 (1975).
 262. J. E. Lovelock, Nature, 256, 193 (1975).
 263. R. C. Lao, R. S. Thomas, J. L. Monkman, Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., 37, 1 (1976).
 264. R. H. Hill, C. S. McCammon, A. T. Saalwaechter, A. W. Teass, W. J. Woodfin, Anal. Chem., 48, 1395 (1976).
 265. S. Spiro, G. R. Trevisani, Boll. lab. chim. provinc., 24, 179 (1973).
 266. D. Lilian, H. B. Singh, A. Appelby, J. Air Pollut. Contr. Assoc., 26, 141 (1976).
 267. J. Sherma, in Advances in Chromatography, v. 12, ed. J. C. Giddings, E. Grushke, R. A. Keller, J. Cazec, N. Y., Marcel Dekker, 1975.
 268. B. Zimmerli, J. Chromatogr., 88, 66 (1974).
 269. Е. Г. Иванюк, Ю. А. Колиевская, Гигиена и санитария, 1975, № 6, 45.
 270. R. Fahuert, Z. gesamte Hyg., 16, 497 (1970).
 271. D. H. Fine, D. P. Rounbehler, J. Chromatogr., 109, 271 (1975).
 272. Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., 31, 517 (1970).
 273. М. Т. Дмитриев, Н. А. Киргросский, Гигиена и санитария, 1970, № 8, 63.
 274. G. W. Schauke, E. R. Hermann, Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., 35, 47 (1974).
 275. T. Okita, Bull. Inst. Public Health., 16, 59 (1967).
 276. А. Н. Иванов, Г. А. Газиев, в сб. Медико-технические проблемы индивидуальной защиты человека, «Медицина», М., 1973, вып. 13, стр. 77.
 277. B. E. Bowen, Anal. Chem., 48, 1584 (1976).
 278. G. O. Wood, R. J. Anderson, Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., 36, 538 (1975).
 279. V. Masek, J. Neisu, Bitum. Teere, Asph., Peche, 24, 306 (1973).

280. R. C. Pierse, M. Katz, Environ. Sci. Technol., 10, 45 (1976).
281. R. A. Rasmussen, H. H. Westberg, M. Holdren, J. Chromatogr. Sci., 12, 80 (1974).
282. Технические условия на методы определения вредных веществ в воздухе, Ин-т охраны труда ВЦСПС, М., 1973, вып. 9.
283. Методические указания на методы определения вредных веществ в воздухе, НИИ гигиены водного транспорта, М., 1977, вып. 12.
284. K. D. Anil, K. P. Bata, J. Ind. Chem. Soc., 54, 265 (1977).
285. Ф. Я. Ровинский, Н. К. Гасилина, Ж. аналит. химии, 33, 160 (1978).
286. B. E. Saltzman, W. R. Burg, Anal. Chem., 49, 1 (1977).
287. R. L. Grob, in Contemporary Topics in Analytical and Clinical Chemistry, v. 1, ed. M. Hercules, Plenum Press, N. Y., 1977, p. 160.
288. Б. А. Руденко, Г. И. Смирнова, Ж. аналит. химии, 32, 367 (1977).
289. S. P. Gram, T. H. Risby, Anal. Chem., 50, 213 (1978).
290. M. Neuray, W. De Craecker, J. Stevens, Ann. mines Belg., 1976, 389.
291. M. K. Molineux, Safety Surv., 5, 9 (1977).
292. R. G. Melcher, R. R. Langner, R. O. Kagel, Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., 39, 349 (1978).
293. A. T. Saalwaechter, C. S. McCammon, I. C. Roper, K. C. Carlberg, там же, 38, 476 (1977).
294. M. W. Dietrich, L. M. Chapman, J. P. Mieure, там же, 39, 385 (1978).
295. H. Yamasaki, K. Kuwata, Japan Analyst, 26, 1 (1977).
296. B. C. Turner, D. E. Glotfelty, Anal. Chem., 49, 7 (1977).
297. R. G. Lewis, A. R. Brown, M. D. Jackson, Anal. Chem., 49, 1668 (1977).
298. A. M. Krstulovic, D. M. Rosie, P. R. Brown, Pittsburgh Conf. on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, Cleveland, Ohio, 1977, Abstracts, Pittsburghs, 1977, p. 414.
299. B. V. Ioffe, V. A. Isidorov, I. G. Zenkevich, J. Chromatogr., 142, 787 (1977).
300. J. Holzer, H. Shanfield, A. Zlatkis, W. Berth, P. Juarez, H. Mayfield, H. M. Liebich, там же, 142, 755 (1977).
301. H. Mohrman, A. Biermann, Staub-Reinhalt. Luft, 37, 431 (1977).
302. K. Spurny, Chem.-Techn., 6, 69 (1977).
303. N. A. Fuchs, Atmos. Environ., 9, 697 (1975).
304. Г. В. Цицишвили, Т. Г. Андроникашвили, О. С. Банах, Л. В. Стрильчук, Изв. АН ГССР, сер. хим., 3, 22 (1977).
305. R. J. Anthony, F. G. Nelson, A. C. Leslie, Пат. США 4019879, 4019880 (1977); РЖХим., 1978, 6И576, 6И577.
306. B. Brechbüchler, L. Cay, H. Jeager, Chromatographia, 10, 478 (1977).
307. С. И. Кричмар, Ж. Б. Левченко, А. Е. Степаненко, Ж. аналит. химии, 32, 1703 (1977).
308. R. G. Schller, R. B. Bronsky, J. Chromatogr. Sci., 15, 541 (1977).
309. H. W. Dürbeck, R. Niehaus, Chromatographia, 11, 14 (1978).
310. L. M. Webber, K. H. Karmarkar, G. G. Guibault, Anal. Chim. Acta, 97, 29 (1978).
311. В. Г. Гуляя, В. И. Калмановский, В. В. Шевченко, Зав. лаб., 44, 283 (1978).
312. W. A. Aue, C. G. Flinn, J. Chromatogr., 142, 145 (1977).
313. J. R. Stetter, J. M. Sediak, K. F. Bl Burton, J. Chromatogr. Sci., 15, 125 (1977).
314. W. R. Wolf, J. Chromatogr., 134, 159 (1977).
315. J. C. VanLoon, Proc. 22-th Colloq. Spectrosc. Int. and 7-th Int. Conf. Atom. Spectrosc., Praha, 1977, p. 125; РЖХим., 1978, 12Г52.
316. В. Г. Гуляя, Г. С. Коробейник, А. А. Жуховицкий, Зав. лаб., 44, 539 (1978).
317. P. Popp, H. G. Grosse, G. Oppermann, J. Chromatogr., 147, 47 (1978).
318. Б. П. Охотников, В. А. Рогин, В. Н. Хохлов, В. С. Юсфин, в сб. Хроматография, т II, М., ВИНИТИ, 1978, стр. 28.
319. R. Mariarosa, G. Cellerino, Ann. Chim., 66, 325 (1976).
320. K. Bächmann, H. M. Biehl, W. Emig, J. Rudolph, Int. Symp. Microchem. Techn., Davos, 1977, Abstr., p. 180.
321. Hoshika Yasuyuki, J. Chromatogr., 136, 95 (1977).
322. J. E. Greving, J. H. Jonkman, R. A. De Zeeuw, там же, 148, 389 (1978).
323. E. F. Ault, R. A. Solomon, Пат. Австралии, 483368 (1977); РЖХим., 1978, 18Г341.
324. А. И. Бутусова, Канд. дис., ГИАП, М., 1978.
325. D. J. Freed, A. M. Mujscke, Anal. Chem., 49, 139 (1977).
326. E. Kebbekus, F. Scornavacca, Amer. Lab., 9, 51 (1977).
327. А. Г. Витенберг, Б. В. Иоффе, ДАН СССР, 238, 352 (1978).
328. W. R. Burg, S. R. Birch, J. E. Cuddeback, B. E. Saltzman, Environ. Sci. Technol., 10, 1233 (1976).
329. T. Ibusuki, M. Sakuma, H. Hirasawa, K. Imagami, Pollut. Contr., 13, 101 (1978).
330. K. Grob, G. Grob, Wiss. Z. Karl-Marx-Univ. Leipzig, Math.-naturwiss. R., 26, 379 (1977).
331. G. Schomburg, H. Benlau, R. Dielmann, E. Weeke, H. Husmann, J. Chromatogr., 142, 87 (1977).
332. M. Iwanaga, Chimadzu Rev., 34, 127 (1977).

333. J. T. Bursey, D. Smith, J. E. Bunch, R. N. Williams, R. E. Berkley, E. D. Pellizzari, *Int. Lab.*, 1978, 11.
334. J. Bonnekessel, M. Klier, *Anal. Chim. Acta*, 103, 29 (1978).
335. R. H. Shaps, W. Simons, A. Varano, *Amer. Lab.*, 9, 95 (1977).
336. С. А. Леонтьева, Ю. С. Другов, Н. И. Дулова, Н. М. Королева, Ж. аналит. химии, 32, 1638 (1977).
337. G. G. Esposito, D. Lillian, G. E. Podolak, R. M. Tuggle, *Anal. Chem.*, 49, 1774 (1977).
338. J. Amouroux, D. Rapakoulias, A. Saint-Yrieix, *Analysis*, 5, 372 (1977).
339. E. Urbas, E. Küllik, *J. Chromatogr.*, 137, 210 (1977).
340. P. Lepsi, *Chem. prum.*, 27, 411 (1977).
341. C. Pearson, W. J. Hines, *Anal. Chem.*, 49, 123 (1977).
342. J. J. Richard, R. D. Vick, *Environ. Sci. Technol.*, 11, 1084 (1977).
343. P. Popp, G. Opperman, *J. Chromatogr.*, 148, 265 (1978).
344. О. С. Банах, И. П. Федорович, Б. А. Пластунов, И. А. Даценко, Т. Г. Андроникашвили, Л. А. Тиунов, М. П. Шлемкевич, Т. Н. Гладышевская, Гигиена и санитария, 1978, № 11, 75.
345. А. А. Жуховицкий, Л. Г. Новикова, С. М. Яновский, Е. В. Канунникова, В. П. Шварцман, Ж. аналит. химии, 30, 2251 (1975).
346. J. W. Robinson, E. L. Kiesel, J. P. Goodbread, R. Bliss, R. Marshall, *Anal. Chim. Acta*, 92, 321 (1977).
347. N. Hasegawa, *Bunseki*, 1977, № 34, 639; РЖХим., 1978, 9Г210.
348. Д. Н. Соколов, Успехи химии, 46, 740 (1977).
349. P. C. Uden, *Analyst*, 102, 889 (1977).
350. G. G. Esposito, B. W. Jacobs, *Amer. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 38, 401 (1977).
351. W. Cautreels, K. Cauwenberghes, *J. Chromatogr.*, 131, 253 (1977).
352. R. Jeltes, E. Burghardt, T. R. Thijssen, W. A. Tonkelaar, *Chromatographia*, 10, 430 (1977).
353. H. H. Hill, K. W. Chan, F. W. Karasek, *J. Chromatogr.*, 131, 245 (1977).
354. F. W. Karasek, D. W. Denney, K. W. Chan, R. E. Clement, *Anal. Chem.*, 50, 82 (1978).
355. G. Ketseridis, J. Hahn, R. Jaenicke, J. Junge, *Atmos. Environ.*, 10, 603 (1976).
356. W. E. May, S. N. Chesler, H. S. Hertz, S. A. Wise, *Anal. Chem.*, 50, 428 (1978).
357. H. Ariton, R. Soda, *Ann. Occup. Hyg.*, 20, 247 (1977).
358. Ю. С. Другов, Г. В. Муравьева, Г. А. Летуновская, в сб. Производство шин, резинотехнических и асбестотехнических изделий, ЦНИИТЭнефтехим, М., 1978, вып. 4, стр. 36.
359. M. S. Black, W. R. Rehg, R. E. Sievers, J. J. Brooks, *J. Chromatogr.*, 142, 809 (1977).
360. G. Grimmer, H. Boehnke, K. W. Naujack, *Z. anal. Chem.*, 290, 147 (1978).
361. W. Glgor, C. Schaffner, *Anal. Chem.*, 50, 243 (1978).
362. А. Я. Хесина, Г. А. Смирнов, Е. А. Ермаков, А. А. Князева, Я. И. Яшин, Ж. аналит. химии, 33, 2032 (1978).
363. М. Т. Дмитриев, В. А. Мищихин, Гигиена и санитария, 1978, № 5, 59.
364. A. W. Smallwood, *Amer. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 39, 151 (1978).
365. A. A. Grote, R. E. Kupel, там же, 39, 78 (1978).
366. J. E. Scott, *Analyst*, 102, 614 (1977).
367. S. G. Zeldes, A. D. Horton, *Anal. Chem.*, 50, 779 (1978).
368. V. Rimatori, G. Carelli, B. Sperduto, R. Marsili, *Ann. Ist. Super. sanit.*, 13, 257 (1977); РЖХим., 1978, 16И554.
369. W. A. Lonneman, J. J. Buffalini, R. L. Sella, *Environ. Sci. Technol.*, 10, 374 (1976).
370. J. Remen, M. Revus, J. Hrivnak, *Ropa a uhole*, 20, 83 (1978).
371. J. Bernet, *Gesundh.-Ing.*, 98, 318 (1977).
372. E. Volpi, *Inquinamento*, 19, 81 (1977).
373. Е. Г. Иванюк, Ю. А. Колиевская, Зав. лаб., 43, 157 (1977).
374. К. Бретшнейдер, К. Хорн, И. Матц, Гигиена и санитария, 1977, № 7, 86.
375. R. L. Fisher, R. W. Reiser, *Anal. Chem.*, 49, 1821 (1977).
376. M. Hangartner, H. U. Wanner, *Wasser, Energie, Luft*, 70, 3 (1978).
377. В. В. Цибульский, А. Г. Витенберг, И. А. Хрупун, Ж. аналит. химии, 33, 1184 (1978).
378. D. S. Walker, *Analyst*, 103, 397 (1978).
379. В. В. Зыкова, Л. И. Волохова, в сб. научных трудов института общей и коммунальной гигиены, 1977, № 5, 58.
380. S. K. Yasuda, E. D. Longhran, *J. Chromatogr.*, 137, 283 (1977).
381. Ю. С. Другов, Г. В. Муравьева, Г. А. Летуновская, в сб. Производство шин, резинотехнических и асбестотехнических изделий, ЦНИИТЭнефтехим, М., 1977, вып. 6, стр. 27.
382. R. Tatsukawa, *Japan Analyst*, 27, 164 (1978).
383. Wasser, *Luft und Betr.*, 21, 184 (1977).
384. I. A. Murdoch, A. R. Hammond, *Ann. Occup. Hyg.*, 20, 55 (1977).

385. Ю. С. Другов, Г. В. Муравьева, Г. А. Летуновская, в сб. Производство шин, резинотехнических и асбесттехнических изделий, ЦНИИТЭнефтехим, М., 1978, вып. 9, стр. 25.
386. J. C. Gage, V. Laggesson, A. Tunek, Ann. Occup. Hyg., 20, 127 (1977).
387. R. G. Melcher, W. L. Garner, L. W. Severs, J. R. Vaccaro, Anal. Chem., 50, 251 (1978).
388. М. А. Клисенко, в сб. Современные методы санитарно-гигиенических исследований и применение их в практике санитарного контроля, Материалы симпозиума, Тарту, 1978, стр. 69.
389. B. Bush, R. Narang, Pittsburghs Conf. on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, Cleveland, Ohio, Abstracts, Pittsburgh, 1977, p. 302.
390. Y. Bara, T. Tanaka, Bull. Chem. Soc. Japan, 51, 317 (1978).
391. Н. А. Васильева, Н. А. Гоженко, в сб. Химическая технология, М., 1977, № 6, 10.
392. В. О. Пихл, Я. О. Пенчук, К. А. Ильмоя, Л. И. Маргна, И. П. Орав, см. 388, стр. 121.
393. B. E. Saltzman, R. B. William, J. E. Cuddoback, J. Air Pollut. Contr. Assoc., 27, 63 (1977).
394. G. Gazzaniga, E. Crovato, Boll. chim. Unione ital. lab. prov., 28, 57 (1977).
395. G. L. Baker, R. E. Reiter, Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., 38, 24 (1977).
396. G. Maffiolo, Y. Leriquer, M. C. Naudy, J. Dubois, Nuisan. et environ., 1977; 25, РЖХим., 1978, 7И577.
397. L. Elias, J. Chromatogr. Sci., 13, 178 (1975).
398. L. S. Frankel, R. F. Black, Anal. Chem., 48, 732 (1976).

НИИ гигиены труда и профзаболеваний
АМН СССР,

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР, Москва