

УДК 543.544

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОРИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ МИКРОПРИМЕСЕЙ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ГАЗОВОЙ И ЖИДКИХ СРЕД

Глазундова Л. Д., Панина Л. И., Сакодынский К. И.

Обсуждены возможности адсорбционного метода концентрирования микропримесей различных органических веществ из воздуха и жидких сред. Рассмотрены основные типы используемых сорбентов и сопоставлены их адсорбционные характеристики. Особое внимание уделено пористым полимерным сорбентам. Отмечены особенности концентрирования на пористых полимерах, установлена взаимосвязь между характеристиками сорбентов и их сорбционной способностью по отношению к различным классам органических соединений, зависимость емкости и процента извлечения от условий концентрирования. Обсуждены вопросы хранения пробы, сконцентрированной на полимерном сорбенте. Приведены примеры практического использования полимерных сорбентов для концентрирования микропримесей органических веществ из газовой и жидких сред.

Библиография — 106 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|------|
| I. Введение | 1225 |
| II. Основные методы концентрирования микропримесей органических соединений | 1225 |
| III. Выбор сорбционного материала для приготовления колонок-концентраторов | 1228 |
| IV. Пористые полимерные сорбенты в адсорбционном методе концентрирования микропримесей | 1229 |
| V. Решение задач концентрирования с помощью пористых полимерных сорбентов | 1234 |

I. ВВЕДЕНИЕ

Анализ воздуха, загрязненного выбросами промышленных и бытовых предприятий, анализ природных и сточных вод — важнейшие задачи в решении проблемы охраны окружающей среды. Сведения относительно содержания следовых количеств веществ, особенно токсичных, важны как для теоретических исследований, так и для промышленности. Хроматография является основным методом анализа загрязнения воздуха и воды [1, 2]. Большие достоинства метода газовой хроматографии, его высокая селективность и возможность широкого варьирования сорбентов и условий хроматографического разделения обусловили его применение при решении задач контроля за составом окружающей среды.

Из-за относительно низкой концентрации органических примесей в воздухе, воде и биологических жидкостях большинство хроматографических методов, используемых для определения примесей, включают процесс предварительного концентрирования. Основные этапы определения микропримесей¹ в воздухе и воде одинаковы: 1) отбор и хранение пробы, 2) концентрирование компонентов, 3) хроматографический анализ. Однако в зависимости от того, имеем ли мы дело с пробой воздуха или воды, эти этапы отличаются рядом особенностей, рассмотренных, в частности, в работах [1—5].

II. ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ МИКРОПРИМЕСЕЙ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

С целью предварительного концентрирования микропримесей органических соединений из воздуха используют жидкостную экстракцию, вымораживание, химическое улавливание компонентов, адсорбцию при-

¹ Диапазон микропримесей соответствует области концентраций веществ от 10^{-1} до $10^{-7}\%$ по объему или массе

месей сорбентами, а с целью концентрирования микропримесей из воды наряду с указанными методами используют также термические методы, основанные на изменении растворимости веществ при нагревании, вакуумные и термовакуумные методы, основанные на выделении газов при снижении давления над раствором, методы оценки равновесной паровой фазы.

Метод экстракции требует использования высокочистых экстрагентов и отличается сравнительно низкой чувствительностью. Жидко-жидкостная экстракция выполняется чаще всего как периодический процесс. Метод применим, в основном, для относительно концентрированных образцов и при небольшом объеме пробы, так как объем пробы оказывает значительное влияние на трудоемкость процесса. Наиболее широко используемые для экстракции растворители: метиленхлорид, хлороформ, гексан и сероуглерод. Эффективность экстрагирования и его скорость зависят от коэффициента распределения веществ для системы вода — органический растворитель и от площади контакта, на которой происходит обмен. Периодический процесс не очень эффективен даже для веществ, имеющих относительно высокие коэффициенты распределения, и для эффективной экстракции рекомендуется использовать непрерывный процесс или многоступенчатую экстракцию [6]. Основной недостаток экстракционного метода — введение в систему постороннего растворителя, который затрудняет последующий газохроматографический анализ. Промывка газовых проб органическими растворителями имеет те же недостатки, что и жидко-жидкостная экстракция.

При использовании для концентрирования метода вымораживания трудно исключить захват примесей из анализируемой пробы растущими кристаллами льда; кроме того, процесс вымораживания затрудняется наличием в пробах значительных количеств солей.

Использование метода химического улавливания компонентов носит ограниченный характер. Применение термических и термовакуумных методов затрудняется присутствием механических примесей и поверхностно-активных веществ; кроме того, возможны разложение и гидролиз компонентов в процессе нагревания.

Для определения органических соединений, растворенных в воде, широко используют метод анализа равновесной паровой фазы [7, 8], заключающийся в нагревании пробы анализируемой жидкости в закрытом сосуде и исследовании состава паровой фазы, находящейся в термодинамическом равновесии с жидкостью. Существует несколько вариантов анализа. Наиболее простым является отбор пробы равновесной паровой фазы медицинским шприцем и введение этой пробы в хроматограф [9]. Однако, когда в воде присутствуют микроколичества органических соединений, прямой отбор паровой фазы часто не приводит к желаемым результатам, так как чувствительность хроматографического детектора не достаточна для их определения.

В работе [10] описан способ извлечения примесей из воды в динамических условиях: 5—10 мл пробы продавливают воздухом через специальную колонку (названную концентрирующей), которая представляет собой стеклянную трубку с капиллярными сужениями. Подаваемая проба тонким слоем растекается по стенкам концентрирующей колонки, что способствует переходу примеси в газовую фазу. Примеси током воздуха через воздушный холодильник отдувают в хроматографическую колонку. Недостаток указанного метода — ограниченное использование для высококипящих веществ.

Среди перечисленных выше методов концентрирования микропримесей наиболее перспективным является адсорбционный метод, основанный на использовании колонки с пористым сорбентом в качестве колонки-концентратора. Методика проведения эксперимента следующая: известный объем газа или жидкости пропускают через заполненную сорбентом колонку диаметром 2—4 мм и длиной от 2—5 до 50 см при контролируемых скорости потока и температуре. При этом органические вещества, находящиеся в воздухе или воде, удерживаются и накаплива-

ются в колонке, т. е. колонки-концентраторы действуют как хроматографические колонки, работающие при комнатной (или более низкой) температуре, а исследуемые воздух или вода являются подвижной фазой.

Адсорбированные вещества извлекаются из концентратора экстракцией органическим растворителем или термодесорбцией. Оба эти метода широко используются в практике, однако недостатком экстракции является разбавление пробы и соответствующее уменьшение чувствительности анализа. Поэтому, как правило, для соединений, не разлагающихся при повышенных температурах, используют метод термодесорбции — более простой и менее трудоемкий. Выбор метода десорбции определяется также термостойкостью сорбента и его способностью полностью десорбировать примеси без разложения компонентов смеси, а температура, при которой проводят термодесорбцию, — температурой кипения анализируемых соединений и их химической природой. Метод термодесорбции дает возможность упростить и автоматизировать систему для концентрирования микропримесей из воздуха [11].

Однако при использовании метода термической десорбции предел обнаружения микропримесей может снижаться за счет размывания хроматографической полосы компонентов примесей при переводе их в аналитическую колонку. Поэтому для повышения чувствительности анализа необходимо оптимизировать процесс перевода сконцентрированных примесей в разделительную колонку. Один из способов оптимизации — использование после концентратора дополнительной ловушки (капиллярной петли), охлаждаемой жидким азотом, что позволяет сделать ввод сконцентрированной пробы более компактным [11—13]. Другой способ — повышение температуры термодесорбции примесей — предъявляет более высокие требования к используемому сорбенту. Десорбированные примеси анализируют далее методом газовой хроматографии. Анализ проводят на аналитических набивных или капиллярных колонках. Для идентификации полученных пиков используют систему хроматограф — масс-спектрометр.

Интересные результаты дает сочетание метода анализа равновесной паровой фазы и адсорбционного метода. Практика показывает, что концентрирование веществ, содержащихся в паровой фазе, на колонках с сорбентом существенно повышает чувствительность анализа. Так, авторы работы [14] систему, используемую в [10], модифицировали для определения примесей спиртов, кетонов, альдегидов и сложных эфиров в сточных водах гидролизно-спиртового производства путем использования колонки с Полисорбом-1 для улавливания примесей из газовой фазы.

Одним из вариантов сочетания методов оценки равновесной паровой фазы и адсорбционного является анализ паров над нагреваемой жидкостью, выдуваемых потоком инертного газа [15, 16], которые далее улавливаются в адсорбционных концентраторах. Другой вариант — метод газофазного извлечения [17, 18]. Он основан на пробуккивании инертного газа через анализируемую воду с определенной скоростью, которая, как правило, составляет 40—80 мл/мин. Органические примеси, переходящие в газовую фазу, постепенно извлекаются из воды. Время отгонки составляет 1—3 ч в зависимости от скорости потока газа, размеров резервуара с пробой и его температуры (от комнатной до 70—80°С), регулируемой нагревателем. Динамическая природа метода обеспечивает высокую степень извлечения при комнатной температуре для веществ, имеющих точки кипения ниже 150°С. При необходимости осуществляют дополнительное концентрирование извлекаемых примесей, для чего на восходящем потоке газа устанавливают охлаждаемый водой холодильник (в котором конденсируется вода, увлекаемая потоком газа) и концентратор, заполненный адсорбентом [6].

III. ВЫБОР СОРБЦИОННОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КОЛОНОК-КОНЦЕНТРАТОРОВ

Выбор сорбционного материала для приготовления концентратора зависит в основном от природы анализируемых соединений и определяется особенностями межмолекулярных взаимодействий в системе сорбат — сорбент, как и при всяком хроматографическом процессе.

Сорбент для концентрирования должен обладать достаточной емкостью по отношению к данному соединению. Адсорбция на нем должна протекать обратимо и не сопровождаться химическими превращениями. Сорбент, кроме того, должен быть достаточно термостойким и иметь малое сродство к воде, что особенно важно в случае анализа влажных газов и водных растворов. Если взятый сорбент не обладает достаточной емкостью для всех компонентов смеси, то для концентрирования можно использовать не один, а несколько сорбентов [19, 20], располагая их в одном концентраторе.

В настоящее время в качестве сорбентов для концентрирования микропримесей используют активированный уголь, графитированную термическую сажу, молекулярные сита, в том числе углеродные, силикагели различных марок, окись алюминия, сорбенты для газожидкостной хроматографии [3, 21], пористые полимерные сорбенты.

Активированный уголь обладает высокой адсорбционной емкостью, которая позволяет использовать малые количества этого сорбента для концентрирования, и высокой термостойкостью. Однако он очень прочно удерживает микропримеси, что затрудняет их десорбцию. Использование угля может привести к неполному обнаружению микропримесей вследствие необратимой адсорбции, и к детектированию ложных пиков, обусловленных присутствующими в самом угле примесями [22]. Для эффективного улавливания соединений с низкой молекулярной массой, например, этилена, метиленхлорида, необходимо глубокое охлаждение колонки-концентратора [4], что не всегда удобно. Кроме того, активированный уголь реагирует с некоторыми, в частности серусодержащими, органическими соединениями. Десорбцию с угля обычно проводят путем экстракции органическими растворителями. Для перевода сконцентрированных веществ в аналитическую колонку можно использовать и метод термодесорбции, однако он требует слишком высоких температур, что связано с тонкопористой структурой углей.

Применение углеродных молекулярных сит и графитированных саж (Карбопаки, Карбохромы, Карбосивы, Сферокарбы) для концентрирования микропримесей органических соединений ограничено в связи с необратимой сорбцией некоторых соединений на этих сорбентах и с их повышенной реакционной способностью. Недостатком этих сорбентов, как и в случае активированных углей, является необходимость использования органических растворителей для десорбции сконцентрированных примесей (что приводит к разбавлению пробы и уменьшению чувствительности анализа) или повышенных температур (приводящих к разложению органических веществ).

Силикагели используют для концентрирования углеводородов от C_3 и выше, а также органических соединений других классов. Для извлечения адсорбированных веществ применяют, в основном, экстракцию и, гораздо реже, термодесорбцию. К недостаткам силикагеля как адсорбента для концентрирования следует отнести неполное улавливание легких углеводородов, поглощение паров воды из анализируемого воздуха, а также способность необратимо сорбировать легко полимеризующиеся непредельные соединения и соединения, химически реагирующие с силикагелем, например, органические основания.

К недостаткам использования для концентрирования сорбентов газожидкостной хроматографии, т. е. носителей, покрытых неподвижными жидкими фазами, относятся [23]: 1) возможное взаимодействие некоторых соединений с неподвижной фазой, например, Дексила-300 с щелочными соединениями, 2) загрязнение анализируемого образца примесями жидких фаз.

IV. ПОРИСТЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ СОРБЕНТЫ В АДСОРБЦИОННОМ МЕТОДЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ МИКРОПРИМЕСЕЙ

В настоящее время среди сорбентов для концентрирования примесей из воздуха и воды все большее применение находят пористые полимерные сорбенты Порапаки Q, P, N, Тенакс GC, Хромосорбы серии 100, Амберлиты XAD, Полисорбы 1, 10 и др. Пористые полимерные сорбенты обладают большой адсорбционной емкостью по отношению ко многим органическим соединениям и позволяют проводить процесс концентрирования пробы с большой скоростью, что сокращает время анализа (например, проба из воздуха может быть отобрана за 10—20 с [24]). Они характеризуются сравнительно низкой сорбционной емкостью по воде (которая часто присутствует в анализируемых смесях, в частности, при анализе равновесной паровой фазы), химической инертностью и термической стабильностью. При концентрировании на пористых полимерных сорбентах возможно использование прямой термической десорбции примесей (вместо жидкостной экстракции) для перевода их в газовый хроматограф. Это позволяет увеличить чувствительность анализа и избежать мешающего влияния растворителя. Методика концентрирования микропримесей органических соединений на пористых полимерных сорбентах нашла широкое применение в анализе, включая анализ примесей в окружающей среде, промышленную гигиену, биохимию и медицину [15, 25—30].

1. Основные характеристики сорбентов

В табл. 1 приведен перечень сорбентов, наиболее часто используемых для концентрирования микропримесей. Характер поверхности указанных сорбентов, в основном гидрофобный. К гидрофильным сорбентам следует отнести XAD-7, XAD-8, Сфероны и Амберлист А-26. Отмечено [5], что для концентрирования неполярных соединений лучше использовать гидрофобные неполярные сорбенты, а для полярных — гидрофильные, причем адсорбционная емкость гидрофобных сорбентов тем больше, чем меньше полярность соединений. Размер частиц полимерных сорбентов, используемых для концентрирования, составляет в среднем 25—50 и 35—60 меш. Однако, как показали авторы работы [6], использование более мелкой фракции (80—100 меш) может приводить к увеличению сорбционной емкости сорбентов.

Достаточно большое разнообразие синтетических полимерных сорбентов, различие их структурных характеристик и химической природы поверхности, возможность сочетания в одном концентраторе сорбентов разных марок обуславливают широкое использование их для концентрирования микропримесей органических соединений различных классов с большим интервалом температур кипения. Динамическое обогащение на пористых полимерных сорбентах может лимитироваться: 1) неполной адсорбцией молекул с низкой молекулярной массой, 2) появлением ложных пиков в процессе десорбции, вызванных наличием примесей в исходном полимере. Первый из этих недостатков существенно ограничивает возможности метода, но может быть устранен подбором подходящего полимерного сорбента. Действие второго фактора может быть уменьшено за счет предварительной очистки сорбентов. Поэтому при использовании пористых полимерных сорбентов для концентрирования микропримесей процессу их очистки уделяется большое внимание.

2. Подготовка сорбентов к процессу концентрирования

Предварительная очистка сорбентов позволяет устранить возможные примеси и обеспечить хорошую воспроизводимость результатов анализа. Для подготовки полимерных сорбентов к работе можно использовать кондиционирование сорбентов в токе газа-носителя, свободного от кислорода, при повышенных температурах (например, Порапаки рекомендуется прогревать при 225—250°С в токе газа-носителя в течение 12—

Полимерные сорбенты для концентрирования микропримесей [5, 94]

| Сорбент | Состав полимера | $S_{уд}$ | d , Å | t° , C |
|-----------------|---|----------|---------|---------------|
| Амберлит XAD-1 | сополимер стирола и дивинилбензола | 100 | 200 | 250 |
| Амберлит XAD-2 | то же | 290—330 | 85—90 | 250 |
| Амберлит XAD-4 | » » | 750 | 50 | 250 |
| Амберлит XAD-7 | сополимер метакрилата и дивинилбензола | 450 | 80 | 150 |
| Амберлит XAD-8 | то же | 140 | 250 | 150 |
| Амберлист А-26 | анионообменная смола с триметиламиногруппами | 25—30 | — | — |
| Остион SP-1 | сополимер стирола и дивинилбензола | 350 | 86 | 250 |
| Полисорб-1 | то же | 200—250 | 130 | 250 |
| Полисорб-10 | полидивинилбензол | 300—350 | — | 250 |
| Полисорбазол | сополимер N-винил-3(5)-метилпиразола и этиленгликольдиметакрилата | 300—400 | 100 | 280 |
| Полисорбимид-1 | сополимер пиромеллитового диангидрида и диаминодифенилового эфира | 40—60 | 1000 | 450 |
| ПФХ | полифенилхиноксалин | 30—50 | 1600 | 300 |
| Порapak N | сополимер стирола, дивинилбензола и винилпирролидона | 500—550 | 75 | 200 |
| Порapak P | сополимер стирола и дивинилбензола | 100—200 | — | 250 |
| Порapak Q | сополимер этилвинилбензола и дивинилбензола | 630—840 | 75 | 250 |
| Синахром | сополимер стирола и дивинилбензола | 520—620 | 45 | 250 |
| Сферон MD 30/70 | сополимер метилметакрилата и дивинилбензола | 320 | — | 230 |
| Сферон SE | сополимер стирола и этилендиметакрилата | 70 | — | 280 |
| Тенакс GC | поли(2,6 - дифенилфениленоксид) | 19—30 | 1400 | 350—375 |
| Хромосорб-102 | сополимер стирола и дивинилбензола | 300—400 | 85—95 | 250 |
| Хромосорб-105 | сополимер полиароматического типа | 600—700 | — | 200 |
| Хромосорб-106 | сшитый полистирол | 700—800 | — | 250 |

Обозначения: $S_{уд}$ — удельная поверхность, d — средний диаметр пор, t — температурный предел использования.

24 ч [5]), дегазацию при повышенных температурах под вакуумом или обработку сорбентов органическими растворителями. Последняя чаще используется для сорбентов типа Амберлит при концентрировании микропримесей из воды. Так, авторы работы [31] рекомендуют следующую обработку Амберлитов XAD-2 и XAD-4 перед использованием: частицы сорбента промывают водой или 0,1 N раствором NaOH несколько раз декантируют в метаноле, далее проводят экстракцию в аппарате Сокслета в течение 8 ч последовательно метанолом, ацетонитрилом и серным эфиром. Очищенный таким образом сорбент хранят в стеклянной посуде под метанолом. Для приготовления ловушки-концентратора колонку заполняют очищенным сорбентом в виде суспензии в метаноле, а затем несколько раз промывают дистиллированной водой.

Для снижения уровня детектирования примесей органических соединений в питьевой воде при концентрировании на XAD-2 в работе [32] предложена методика очистки сорбента перед использованием, вклю-

чающая в себя последовательное промывание образцов метанолом, диэтиловым эфиром и водой. Отмечено, что предварительная очистка предупреждает образование продуктов, возникающих за счет разрушения сорбента при прохождении через него воды. К таким продуктам относятся, например, алканы от $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$ до $n\text{-C}_{24}\text{H}_{50}$ [32].

При использовании Тенакса GC в качестве сорбента для газовой хроматографии рекомендуют [33] проводить кондиционирование в потоке азота в течение 1 ч при комнатной температуре и 1 ч при 350°C . Тенакс, предназначенный для заполнения колонок-концентраторов, кондиционируют при 350°C в течение 30 мин [34] или 3 ч с последующим прогреванием при 200°C в течение 12 ч [35].

3. Сорбционная емкость пористых полимерных сорбентов

Основной фактор, обеспечивающий успешное протекание процесса концентрирования микропримесей,— это достаточная сорбционная емкость сорбента при температуре концентрирования. Адсорбционную емкость по каждому сорбату (г/г сорбента) можно определить из фронтальных измерений [36]:

$$\alpha = \frac{(t - t_m) F}{W_s} \cdot c$$

где α — динамическая адсорбционная емкость по данному сорбату, г/г; t — время насыщения сорбента до проскока сорбата, с; t_m — время удерживания несорбирующегося газа, с; W_s — масса сорбента, г; F — скорость газа-носителя, $\text{см}^3/\text{с}$; c — концентрация сорбата в газе-носителе, г/см³; $(t - t_m)F/W_s$ — объем газа-носителя, содержащего сорбат с концентрацией c , необходимый для насыщения 1 г сорбента при данных условиях и температуре концентрирования (293 К).

В работах [15, 20, 37, 38] проведено сравнительное исследование адсорбционной емкости ряда полимерных сорбентов: Тенакса, Порапак Р, Q, Амберлитов XAD, Хромосорбов-101 и -102 по отношению к летучим органическим соединениям (спиртам, кетонам, органическим кислотам, азот- и хлорсодержащим соединениям, насыщенным и ароматическим углеводородам). Отмечено, что емкость сорбента по отношению к данному соединению определяется как природой сорбента, так и природой этого соединения. В целом, большее поглощение полярных соединений свойственно полярным полимерным сорбентам, например, Амберлитам XAD-7 и XAD-8. Для неполярных полимерных сорбентов (Порапак Р, XAD-1 и XAD-2 и др.) поглощение возрастает с увеличением молекулярной массы и снижением полярности молекул сорбата.

При одинаковой химической природе сорбентов их адсорбционная емкость определяется структурными характеристиками (удельной поверхностью и пористостью). Авторы работы [37] на основании экспериментально полученных данных по адсорбционной емкости для летучих органических соединений расположили исследованные пористые полимерные сорбенты в следующей последовательности:

Тенакс \approx XAD-1 < Порапак Р \ll XAD-2 < Порапак Q < XAD-7 < XAD-4
Для Тенакса и Амберлитов XAD-4 и XAD-7 [38] наименьшая адсорбционная емкость отмечена в случае циклогексана, метанола и этанола. Среди этих трех сорбентов лучшими характеристиками для концентрирования, как считают авторы (38), обладает XAD-7. Однако в настоящее время большая часть работ по концентрированию летучих органических соединений, особенно из воздуха, выполняется на Тенаксе, что связано с его повышенной, по сравнению с другими полимерными сорбентами, термостойкостью.

Емкость сорбента по данному соединению определяет объем до проскока, т. е. объем газа или жидкости, прошедший через сорбент до появления интересующей нас примеси. Объем до проскока многие авторы считают синонимом объема удерживания V_R . Однако в общем случае

объем до проскока может быть меньше, чем объем удерживания, так как необходимо принимать во внимание условия концентрирования [39].

Авторы работы [39] определяли объем до проскока на полимерном сорбенте Тенаксе, пропуская поток газа с примесью через ловушку с сорбентом и подсоединяя на выходе пламенно-ионизационный детектор (прямое измерение); кроме того, они рассчитывали его теоретически по методу [40], определяя объемы удерживания и число теоретических тарелок из газохроматографических измерений (непрямое измерение).

Изучена зависимость объема до проскока от основных условий концентрирования: скорости потока подвижной фазы, температуры концентрирования, концентрации примесей в потоке и влажности. Установлено, что объем до проскока на Тенаксе значительно изменяется с изменением скорости потока подвижной фазы. Так, для ловушки-концентратора из нержавеющей стали (75 мм×4,5 мм), содержащей 0,13 г Тенакса, прогретого предварительно при 250°С в течение 16 ч, оптимальная скорость потока составила 50 мл/мин. Концентрация примеси и температура также влияют на объем до проскока. В первом приближении V_R увеличивается вдвое на каждые 10 град снижения температуры. Объем до проскока на Тенаксе практически не зависит от влажности исследуемого воздуха. Это подтверждено работой [41], в которой определены удельные объемы удерживания ряда модельных соединений (метанола, этанола, пропанола, этилацетата, ацетона и бензола) на Тенаксе с помощью газа-носителя, насыщенного парами воды. Показано, что различие между величинами удерживания, определенными в присутствии и в отсутствие паров воды, составляет $\pm 10\%$ от измеренной величины.

Авторы работы [39] сделали вывод, что, если использовать скорость подвижной фазы 5—600 мл/мин, концентрацию паров примеси 100 ppm, температуру концентратора 20°С и относительную влажность 95%, то объем до проскока на Тенаксе составляет не меньше 50% от измеренного объема удерживания каждого соединения. Они рекомендуют экспериментально определить объем удерживания органических веществ при 20°С, и при определенных допущениях 50% этой величины принять за безопасный объем, т. е. объем воздуха, содержащего пары вещества, который может быть пропущен через адсорбент без проскока примеси. Авторы работы [42] считают, что безопасный объем составляет $1/3$ объема удерживания данного соединения.

Оценку емкости колонки с сорбентом по параметру V_R проводят при температуре концентрирования, т. е. в основном при комнатной или ниже. Так как экспериментально величины V_R определяют газохроматографическим методом при более высоких температурах, то для оценки их при комнатной температуре используют метод линейной экстраполяции объемов удерживания [20]. Возможность и правомерность такой экстраполяции для полимерных сорбентов оценил автор работы [43], используя в качестве сорбатов CHCl_3 , CCl_4 и CH_2Cl_2 . Объемы удерживания, определенные газохроматографическим методом при комнатной температуре, он сопоставил с объемами удерживания, полученными экстраполяционным методом. На основании проведенных исследований сделан вывод, что сорбционная емкость колонки с полимерным сорбентом, оцененная по объему удерживания с помощью экстраполяционного метода, несколько отличается от истинной величины, причем это отличие неодинаково для различных систем и является характерной особенностью индивидуальной системы. Например, емкость колонок с Порапаком Q для всех указанных галогенов выше ожидаемой из расчета экстраполяционным методом. Тем не менее, в связи с простотой и доступностью, экстраполяционный метод оценки V_R при комнатной температуре широко используют на практике.

4. Процент извлечения анализируемых соединений

Основным параметром, характеризующим способность сорбентов адсорбировать соединения в процессе концентрирования и десорбировать их при обработке растворителями или при нагревании до соответствующей

щей температуры, является процент извлечения, который соответствует отношению количества вещества, определяемого в модельном образце воды или воздуха в результате концентрирования, к количеству данного вещества, первоначально присутствующему в образце (в процентах). Существуют по крайней мере две возможные причины снижения процента извлечения соединений: 1) недостаточная адсорбция, приводящая к тому, что большая часть микропримесей уносится потоком подвижной фазы; 2) сильная адсорбция, в результате чего вещества плохо десорбируются при нагревании концентратора. При использовании пористых полимерных сорбентов для концентрирования микропримесей из воды и воздуха процент извлечения органических соединений достаточно высок. Так, для Амберлитов XAD-2 и XAD-7 при концентрировании из воды процент извлечения большинства органических соединений, включая алифатические и ароматические углеводороды, кетоны, эфиры, органические кислоты, фенолы, азот- и галогенсодержащие соединения, полиядерные ароматические соединения, пестициды и гербициды, составляет 75—100% [5], а при концентрировании примесей из воздуха на Тенаксе для гексана, петролейного эфира, дифенила, ацетона, дифениламина, *o*-крезола он составляет 90% с относительным отклонением в 5% от этой величины [44].

В работах [45—49] показано, что процент извлечения зависит от размера частиц сорбента, концентрации соединений в образце, скорости пропускания потока через слой сорбента, размера колонок, а в случае анализа водных растворов от рН раствора, полярности элюента, добавления к раствору электролита. Например, при использовании для концентрирования хлорированных инсектицидов более тонкой фракции Амберлита XAD-2 (85—120 вместо 60—80 меш) процент извлечения повышается [47]. Отмечено [46], что для увеличения процента извлечения в ряде случаев лучше использовать колонки размером 60 мм×10 мм, а не 30 мм×10 мм, что изменение скорости потока от 2 до 10 мл/мин не изменяет адсорбцию гербицидов на Амберлите XAD-2 и скорость потока воды, равная 5 мл/мин, близка к оптимальной. Увеличение скорости потока от 10 до 32 мл/мин приводит к снижению процента извлечения соединений. В работе [46] показано также, что процент извлечения органических кислот и фенолов связан с их диссоциацией в растворе и зависит от его рН. В кислой среде процент извлечения указанных соединений значительно увеличивается, поэтому исследуемые водные растворы перед концентрированием следует подкислять HCl до рН 2.

5. Возможные хранения сконцентрированных примесей в концентраторах

Концентрирование микропримесей из воздуха и воды адсорбционным методом можно проводить в полевых условиях, а затем уже сконцентрированные в ловушках-концентраторах примеси перевозить в лабораторию для анализа. Использование полимерных сорбентов для концентрирования микропримесей позволяет решить важную проблему длительного хранения сконцентрированных соединений. По-видимому, это связано с тем, что поверхность полимерных сорбентов достаточно инертна и не происходит изменения состава органических соединений во время хранения, это показано в работах [12, 50] на примере анализа ряда летучих соединений, сконцентрированных на Тенаксе. Автор работы [50] установил, что процент извлечения веществ из концентратора остается постоянным после хранения концентратора в течение недели и не зависит от температуры хранения (0,4 или 20°C). В работе [12] отмечено, что предварительно кондиционированная колонка с Тенаксом сохраняла свои высокие адсорбционные свойства в течение всего экспериментального периода (нескольких недель), причем не наблюдалось выделения из сорбента никаких веществ, приводящих к появлению на хроматограмме ложных пиков. Хранение концентратора, содержавшего сконцентрированные примеси, в течение 90 дней также не приводило к изменениям

хроматограммы по сравнению с хроматограммой, полученной в том случае, когда концентрирование и десорбцию проводили в один и тот же день.

Возможность хранения сконцентрированных примесей без изменения их качественного и количественного состава отмечена также для полиуретановых сорбентов и сорбентов типа Амберлит [51].

V. РЕШЕНИЕ ЗАДАЧ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ С ПОМОЩЬЮ ПОРИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СОРБЕНТОВ

1. Концентрирование на Тенаксе

Наиболее широко используемым для концентрирования микропримесей среди пористых полимерных сорбентов является Тенакс [24, 28, 35, 52—63]². Основные преимущества его перед остальными пористыми полимерными сорбентами — высокая термическая стабильность (до 375°С) и низкий уровень шумов при термодесорбции.

В работах [50, 64] отмечена высокая сорбционная емкость Тенакса по отношению к органическим соединениям различных классов, важным при анализе биологических жидкостей, запахов, загрязнений воздуха, а также указано на незначительное влияние паров воды на сорбцию тестовых веществ на форколонке с Тенаксом. Проведена оценка потерь микропримесей в процессе концентрирования при содержании их в смеси в количествах 10^{-6} — 10^{-9} г/мл [64]. Установлено, что возможные потери некоторых соединений и ошибки в количественных определениях связаны, в основном, с необратимой адсорбцией этих соединений на Тенаксе и зависят от состава смеси и условий концентрирования. Блокирование активных центров Тенакса может повышать чувствительность определения микропримесей. Так, предварительное введение в колонку нескольких микролитров 1-октанола приводит к резкому возрастанию площади пика и «порога обнаружения» таких соединений как трибутиламин, 2-этилфенол, бутирофенон и др. [64].

Авторы работы [65] оценили возможность химических превращений непредельных соединений (2-бутена и циклогексена) при их концентрировании на поверхности Тенакса, когда в анализируемом воздухе присутствуют следовые количества Br_2 и Cl_2 . Показано, что на поверхности сорбента в этих условиях протекают реакции, в результате которых образуются галогенированные углеводороды. Эти реакции можно предотвратить, если поставить на потоке перед концентрационной колонкой фильтр из стекловаты, пропитанный тиосульфатом натрия. Однако, в основном, поверхность Тенакса достаточно инертна для того, чтобы успешно проводить процесс концентрирования без изменения химического состава смеси [52—63].

В работе [66] определены объемы удерживания большого числа органических соединений на колонке с Тенаксом при температурах от 100 до 200°С; полученные результаты экстраполированы к 25°С. На основании проведенных исследований сделан вывод, что Тенакс целесообразно использовать для концентрирования соединений с числом атомов углерода больше семи. Для более легких соединений авторы [66] рекомендуют использовать углеродный адсорбент Амберсорб ХЕ-340. В этом случае можно применить также сорбенты типа Порapak [20].

В работе [52] сопоставлены сорбционные характеристики Тенакса и Карбопака В при использовании их для концентрирования микропримесей различных классов органических соединений из воздуха, загрязненного выбросами промышленных предприятий. Карбопак В — графитированная термическая сажа (удельная поверхность 90 м²/г) практически не имеет ограничений по температуре использования. Сравнение адсорбционных характеристик Тенакса и Карбопака В по проценту

² Тенакс представляет собой линейный поли(2,6-дифенилфениленоксид) с молекулярной массой (0,5—1,0) · 10⁶, удельной поверхностью 19—30 м²/г и средним диаметром пор 1400 Å.

извлечения ряда органических веществ показало, что хотя характеристики этих сорбентов сопоставимы, однако каждому из них присущи индивидуальные сорбционные свойства. Так, бензол и *n*-гексан полностью удерживаются Карбопаком В, но проходят через Тенакс (процент извлечения для последнего по этим соединениям составляет 35 и 20% соответственно). Аналогичное явление наблюдается для алканов от *n*-пентана до изооктана. Ацетон лучше удерживается Тенаксом, а бутанол и диэтиламин — Карбопаком В. В среднем по всем проанализированным соединениям, относящимся к различным классам органических соединений, процент извлечения для Карбопака В составляет 83%, а для Тенакса — 75%. Авторы [52] рекомендуют использовать Карбопак В для поглощения углеводородов C_4 — C_5 , а Тенакс — для органических соединений с большим числом атомов углерода.

В работе [15] ловушка-концентратор, содержащая 2 см³ Тенакса с размером частиц 30—60 меш, использована для улавливания микропримесей летучих органических соединений из воздуха, воды, для анализа запахов и биологических жидкостей. Десорбцию накопленных на Тенаксе соединений осуществляли при 300°С, а регенерирование сорбента — при 375°С. Газохроматографический анализ проводили на капиллярных колонках.

В [44] колонки (15 см×1 см), содержащие 2,5 г Тенакса (60—80 меш) использовали для концентрирования микропримесей из воздуха. Образец объемом 5 л прокачивали через концентратор со скоростью 0,5 см³/мин при 20°С. Сконцентрированные вещества переводили в ловушку (трубку из нержавеющей стали с внутренним диаметром 1,6 мм), охлаждаемую жидким азотом. Десорбцию из ловушки проводили путем нагревания трубки до 300°С. Процент извлечения органических соединений из модельных смесей составлял в среднем ~90%.

Путем предварительного концентрирования микропримесей проанализированы летучие компоненты, присутствующие в кабине орбитальной станции Скайлэб-4 в различные периоды полета [11]. Более 300 компонентов были обнаружены с помощью газохроматографического анализа, из них 107 идентифицированы на масс-спектрометре (фреоны, силоксаны, углеводороды, производные бензола и другие соединения с молекулярной массой от 60 до 500). Концентрирование проводили с помощью концентратора из пирекса (50 мм×10 мм), заполненного Тенаксом (60—80 меш). Процесс анализа включал в себя тепловую десорбцию, перевод образца потоком газа в охлаждаемую жидким азотом ловушку и газохроматографический анализ с программированием температуры.

В работе [67] проведен анализ сигаретного дыма в воздухе с помощью предварительного концентрирования на колонке (115 мм×5 мм) с Тенаксом (60—80 меш) и Карбопаком ВНТ и последующей термодесорбции при 270°С в капиллярную колонку, покрытую OV-101 (25 или 55 м×0,35 мм). Установлено, что в дыме присутствует очень широкая гамма веществ, от низкокипящих газов до фактически нелетучих полимеров и других соединений с большой молекулярной массой. Основная составляющая дыма — алифатические и замещенные ароматические углеводороды.

Исследованы [12] проблемы концентрирования и анализа сложных смесей органических соединений, присутствующих в воде на уровне ppm и ниже. Методика включала в себя прямой ввод в систему 100 мкл исследуемого водного раствора, удаление воды в конденсоре при 0°С, последующее концентрирование микропримесей в маленькой охлаждаемой сухим льдом форколоне (2 см×1 мм), заполненной Тенаксом (35—60 меш), и газохроматографический анализ примесей на капиллярной колонке с пламенно-ионизационным детектором. Метод отличается хорошей воспроизводимостью (среднее стандартное отклонение составляет 5—6%). Общее время подготовки образца для анализа составляет всего 4 мин.

Рассмотрена [68] аппаратура для улавливания микропримесей из воды и воздуха и методика концентрирования на Тенаксе. В качестве

примеров подробно обсуждено определение гексахлорбутадиена в воздухе при содержании его на уровне 20 ppb, гликолевых эфиров в воде (500 ppb), хлорбензолов в воде (3—8 ppb), хлорбензолов в метиленхлориде (100 ppb), фенолов и растворимых ароматических соединений в воде (300 ppb).

Интересный метод анализа сложной смеси, содержащей низкокипящие газы, воду и органические соединения, предложен в работе [69]. Он основан на том, что Тенакс обладает способностью обратимо сорбировать большинство органических соединений, в то время как вода и легкие газы проходят через колонку не сорбируясь. Перед основной колонкой помещали короткую форколону, содержащую 0,3 г Тенакса. На этой форколоне сорбировались все органические соединения из смеси, а вода и газы, не сорбируясь, поступали в аналитическую колонку, заполненную Хромосорбом-101 или Порапаком QS. После элюирования воды и газов органические вещества с Тенакса термически десорбировали во вторую аналитическую колонку, заполненную 10% ХЕ-60 на Хромосорбе WHP. Система клапанов позволила использовать в схеме один дозатор и детектор для проведения двух частей анализа.

2. Концентрирование на пористых полимерных сорбентах типа Порапак, Хромосорб, Сферон

Для концентрирования микропримесей из воздуха, воды и органических жидкостей наряду с Тенаксом применяют и другие пористые полимерные сорбенты [5, 38]. Хромосорб-105 использован [70] для концентрирования микропримесей из равновесной паровой фазы над жидкостью, из воздуха и воды. Сконцентрированы летучие вещества из соков, биологических материалов, вина, бренди с их последующим анализом на капиллярной колонке и идентификацией с помощью масс-спектрометра. Предварительную тренировку концентратора, заполненного Хромосорбом-105, проводили при 225°С в течение 12—24 ч в потоке азота (10 мл/мин).

В работе [71] рассмотрено определение трифторхлорметана, хлороформа и других хлорсодержащих соединений в воздухе Мичигана путем предварительного концентрирования их на Порапаке N, а в работе [72]—серусодержащих соединений в городском газе города Ногаи (Япония) с помощью Порапака Q.

Авторы работы [73] предложили метод одновременного определения бензола и следовых количеств 1,2-дибромэтана и 1,2-дихлорэтана в городском воздухе, насыщенном автомобильными выхлопами (Стокгольм), и в воздухе гаражей. Отмечено, что Порапак обладает большей сорбционной емкостью к этим соединениям, чем Тенакс и Хромосорб-105.

Для определения содержания галотана (2-хлор-2-бром-1,1,1-трифторэтана)—анестезирующего средства, присутствующего в атмосфере хирургических помещений на уровне 0,01 ppm, использован метод предварительного концентрирования на Порапаках Q и P [74].

Концентрирование летучих вкусовых веществ из пива проводили пропуская дистилят пива через колонку с Амберлитом при 25°С [75]. В работе [76] использовали XAD-2 для извлечения из вытяжек растений (клубней картофеля, томатов, орехов) фенолов и других соединений, затрудняющих хроматографирование нуклеотидов. Исследованы условия, при которых фенолы преимущественно сорбируются на XAD-2, в то время как сорбция нуклеотидов подавлена, и условия, при которых преимущественно адсорбируются нуклеотиды. Сделана попытка корреляции между аффинностью XAD по отношению к нуклеотидам и их электронной структурой.

Амберлит XAD-2 использован также для экстракции стероидов из желчи [77], мочи [78, 79], молока [80], соединений морфина [81] и гексахлорофена [82] из мочи.

Сферон SE применен для концентрирования ароматических углеводородов, фенолов и пестицидов из речной воды северной Богемии [83].

3. Извлечение микропримесей из воды

Достаточно много работ посвящено использованию полимерных сорбентов для концентрирования микропримесей органических соединений из воды. Среди них следует выделить обзорную статью [5], в которой отмечена необходимость проведения предварительного концентрирования для определения микропримесей органических соединений в водных средах, а также описаны требования, предъявляемые к используемым для экстракции примесей растворителям и исследуемым пробам воды, сопоставлены свойства и обсуждено применение пористых органических полимеров при концентрировании микропримесей.

Автор обзора [5] проводит сравнение между процессом жидкостной экстракции примесей органических соединений из воды и процессом извлечения этих соединений из воды с использованием твердого сорбента — в обоих случаях происходит распределение растворенных веществ между водой и экстрагирующей жидкостью или между водой и твердым сорбентом.

Однако использование пористых полимеров имеет преимущество перед жидкостной экстракцией, так как адсорбция воды на полимерном сорбенте очень мала, и коэффициенты распределения органических соединений в системе полимерный сорбент — вода стремятся к бесконечности, если сорбент выбран правильно для исследуемых соединений [5]. При этом сорбенты с близкими сорбционными свойствами могут быть взаимозаменяемы при приготовлении концентратора. В работе [5] отмечено также преимущественное использование Амберлитов серии XAD для концентрирования микропримесей органических соединений из воды, в частности, для определения бифенилов и полихлорбифенилов в морской воде, хлорированных пестицидов в питьевой воде, детергентов, гербицидов, инсектицидов, пестицидов, углеводородов, полиэтоксилированных соединений в сточных водах.

Метод отбора пробы воды, приготовление образца для анализа и сам процесс концентрирования микропримесей зависят от концентрации веществ, присутствующих в воде, и от их химической природы. В поверхностных водах в очень малых или следовых количествах присутствуют углеводороды, особенно ароматические, из отработанных вод нефтехимической промышленности, ароматические амины и фенолы из отработанных вод тяжелого органического синтеза, пестициды, продукты отхода целлюлозно-бумажной, пищевой и фармацевтической промышленности. Допустимый предел для некоторых органохлорпестицидов составляет в питьевой воде 0,1 мг/л, и для проведения эффективного аналитического контроля необходимо использовать метод концентрирования примесей.

В работе [84] показано, что использование Тенакса для концентрирования микропримесей пестицидов и ароматических полициклических углеводородов из воды приводит к извлечению до 90% примесей, присутствующих в образце на уровне 1 ppb. Однако емкость полимерных сорбентов по отношению к органическим примесям, извлекаемым из воды, существенно зависит от присутствия в воде других примесей. В частности, минеральные масла вызывают «деактивацию» Тенакса [85] и соответствующее снижение процента извлечения микропримесей. Извлечение пестицидов из воды путем адсорбции на Тенаксе дает результаты эквивалентные получаемым методом жидкостной экстракции при концентрировании этих соединений из питьевых и поверхностных вод, в том случае, если исследуемые воды полностью или почти полностью не содержат механических примесей, на которых некоторые пестициды могут адсорбироваться в значительных количествах. Для вод, содержащих механические примеси, результаты эквивалентны только при условии, что вода предварительно отфильтрована [84]. По сравнению с жидко-жидкостной экстракцией основными преимуществами адсорбционной методики при использовании в качестве сорбента Тенакса GC являются длительный срок эксплуатации сорбента, возможность автоматизации процесса

Определение микропримесей органических соединений с использованием пористых полимерных сорбентов

| №№ п/п | Определяемые соединения | Сорбент | Условия концентрирования | Условия и способ извлечения | Условия хроматографического разделения | С _{мин} | Ссылки |
|-----------|--|--------------------|---|--|---|------------------|--------|
| 1 | Амины с температурами кипения до 300°С из воздуха | Тенакс | Стеклоянная колонка-концентратор (15 см × 0,5 см), скорость потока воздуха 1,3 л/мин | термодесорбция при 250°С | стеклянная колонка (2 м × 2 мм), заполненная 8% Силара 10 С на Хромосорбе WHP, пламенно-ионизационный детектор | 1 ppb | [28] |
| 2 | Ароматические углеводороды, спирты, хлорсодержащие соединения, кетоны из городского и деревенского воздуха | Тенакс | колонка (110 мм × 8 мм), объем пробы от 3 до 30 л, скорость потока 100—300 мл/мин | термодесорбция | капиллярная колонка, пламенно-ионизационный и электронозахватный детекторы | — | [66] |
| 3 | Углеводороды до C ₁₈ , ненасыщенные и ароматические углеводороды, спирты и кетоны из воздуха на территории химических заводов | Тенакс, карбопак В | колонка 9 см, содержащая 0,28 г тенакса и 0,45 г Карбопака В, скорость потока 30 мл/мин | термодесорбция | анализ на хроматомасс-спектрометре | 1 ppb | [52] |
| 4 | Этилен из воздуха | Порапак S | медная трубка (10 см × 6 мм), содержащая 0,4 г сорбента, при охлаждении до -95°С | быстрый нагрев до 100°С, затем концентратор погружают в кипящую воду | колонка длиной 3 м, заполненная Порапаком R; 40°С, пламенно-ионизационный детектор | 0,01—0,1 ppb | [26] |
| 5 | Трихлорфторметан, хлороформ, CCl ₄ , трихлорэтилен, перхлорэтилен из воздуха | Порапак N | колонка из нержавеющей стали 10 см × 5 мм; объем пробы 0,3—3 л, скорость просасывания 30—150 мл/мин | термодесорбция при 200°С в течение 15 мин | колонка 2 м, заполненная 20% DC-200 на Хромосорбе WAWDMCS, программирование температуры от -40 до 140°С, 16 град/мин, электронозахватный детектор | 30—130 ppt | [71] |
| | | | | | | | |

| | | | | | | | |
|----|---|----------------------------------|--|--|---|------------|-------|
| 6 | 1,2-Дибромэтан, 1,2-дихлорэтан, бензол из городского воздуха | Порапак Q, Хромосорб-105, Тенакс | колонка 200 мм×1,8 мм, объем пробы 3 л, скорость потока 50—100 мл/мин | термодесорбция при 175°С, 3 мин | колонка 2 м×1,8 мм, заполненная 6% поли-м-фенилового эфира на Тенаксе | 10—200 ppb | [73] |
| 7 | Карбонилсульфид, CS ₂ , тиофен, тетрагидротиофен из природного газа городской сети | Порапак Q | колонка 31 см×4 мм, охлаждаемая жидким O ₂ , объем пробы 0,05—0,1 л | нагрев от —183 до 100°С термодесорбция при 100°С | колонка 3 м×3 мм с Порапак Q, температура 140°С, пламенно-фотометрический детектор | 0,7 ppm | [72] |
| 8 | Углеводороды, полиядерные ароматические соединения, дибензофуран и др. из водопроводной воды | XAD-2, -4, -7, -8 и их смесь | колонка 40 мм, скорость потока 80 мл/мин | элюирование смесью ацетон — метилхлорид | анализ на колонках с SE-30, SP-2100 или карбоваксом 20 M, пламенно-ионизационный детектор | нг/л | [22] |
| 9 | Фенитрозин из воды | XAD-2 | колонка 10 см, объем пробы 1 л | элюирование диэтиловым эфиром или ацетоном | колонка, заполненная 3% OV-101 на Хромосорбе W, 190°С | 50 ppb | [51] |
| 10 | Кислотные пищевые красители из воды | XAD-2 | колонка 30 см×0,5 см | элюирование метанолом | анализ методом ТСХ на пластинах с XAD-2 | 100 нг/мл | [86] |
| 11 | Фенитрозин и продукты его разложения из воды с площадей, обработанных инсектицидом | XAD-2 | колонка 10 см×1,9 см, объем пробы 1 л, скорость потока 50 мл/мин | элюирование этилацетатом | колонка 1,8 м×4 мм, заполненная 4% OV-101 и 6% OV-210 на Хромосорбе WAW | 10—30 ppb | [88] |
| 12 | Карбаматные инсектициды из воды | XAD-2 | колонка 35 см×1,5 см, объем пробы 1 л, скорость потока 20 мл/мин | элюирование этилацетатом | колонка (75 см×4 мм) с 3% Карбовакса 20 M на Хромосорбе WHP | 0,01—1 ppm | [101] |

ТАБЛИЦА 2 (Продолжение)

| №№ п/п | Определяемые соединения | Сорбент | Условия концентрирования | Условия и способ извлечения | Условия хроматографического разделения | $t_{\text{мин}}$ | Ссылки |
|-----------|---|---------|--|---|--|------------------|--------|
| 13 | Пестициды из речной воды | XAD-2 | 60 г сорбента добавляю- т к 20 л воды и переме- шивают 8 ч | сорбент перемеши- вают с 200 мл толуола и этил- ацетата (1:3), 10 ч | анализ методом газовой хроматографии | 0,3 нг/л | [102] |
| 14 | Фенитрозин из воды | XAD-4 | колонка 30 см×1,9 см, объем пробы 1 л | элюирование рас- творителем | анализ методом ТСХ | 50 мкг/л | [89] |
| 15 | Спирты, эфиры, кетоны, аль- дегиды, алкилбензолы, фенолы и др. В питьевой воде и сбросовых водах | XAD-4 | колонка 25 мм×1,2÷ ÷1,8 мм, объем про- бы 50—100 мкл, ско- рость потока 0,8—1,2 мл/мин | элюирование 100 мкл ацетона или смесью ацетона с CS ₂ | колонка 1,8 см×3 мм с Те- наксом | 2—10 ppb | [92] |
| 16 | <i>n</i> -Нитрофенолглукуронид из воды | XAD-4 | колонка с 10 г сорбента, скорость потока 6 мл/ мин | элюирование сме- сью вода—аце- тон (1:1) | анализ методом ТСХ | — | [103] |
| 17 | Фенитрозин и продукты его разложения из воды | XAD-7 | скорость потока 113 мл/ мин | элюирование этил- ацетатом | анализ методом ТСХ | 50 ppb | [90] |
| 18 | Хлор- и фосфорорганиче- ские пестициды | Тенакс | колонка 48 см×1 см | элюирование ди- этиловым эфи- ром | анализ газохроматографи- ческим методом с элек- тронозахватным детекто- ром | 1 ppb | [85] |
| | | | | | | | |

| | | | | | | | |
|----|---|--|---|--|--|---|-------|
| 19 | Толуол, <i>m</i> -крезол, фенол, пестициды из воды | Сферон SE | колонка 40 мм×5 мм | элюирование смесью растворителей | колонка 120 см×3 мм с Хромосорбом-102, 200° С | 10—30 ppт | [83] |
| 20 | Фенол, <i>n</i> -нитрофенол, <i>n</i> -нитроанилин из воды | сополимер стирола, дивинилбензола, акрилонитрила | колонка 20 см×0,5 см, скорость потока 40 мл/ч | элюирование ацетоном | анализ методом газовой хроматографии | — | [91] |
| 21 | Летучие соединения из продуктов жизнедеятельности микроорганизмов | Тенакс | — | термодесорбция | колонка 2 м×3 мм с 5% Карбовакса на Газ-Хроме Z | — | [30] |
| 22 | Примеси из промышленного мономера стирола | Тенакс | колонка 100 мм×8 мм | термодесорбция при 290° С 15 мин в потоке гелия, 20 мл/мин | капиллярная колонка 100 м×0,5 мм, от 60 до 150° С | — | [56] |
| 23 | Бензол и толуол из пентана | Тенакс | колонка 100 мм×1 мм, охлаждаемая водой | термодесорбция при 240° С | капиллярная колонка 50 м×1 мм, покрытая ПЭГ 20 | 10 ⁻⁵ — 10 ⁻⁷ об. % | [104] |
| 24 | Фенолы из экстрактов растений | XAD-2 | колонка 22,5 см×1,5 см | элюирование метанолом | — | — | [76] |
| 25 | Летучие вкусовые вещества из пива | XAD-2 | колонка 60 мм×7 мм | элюирование диэтиловым эфиром | колонка 2,8 м×4 мм с 10% Карбовакса 20 М на Хромосорбе WAWDMCS 50—200° С, 3 град/мин, пламенно-ионизационный или пламенно-фотометрический детектор | ppb—ppт | [75] |

ТАБЛИЦА 2 (Окончание)

| № № п/п | Определяемые соединения | Сорбент | Условия концентрирования | Условия и способ извлечения | Условия хроматографического разделения | $\epsilon_{\text{мин}}$ | Ссылки |
|---------|---|---------------|--------------------------|-----------------------------|--|-------------------------|--------|
| 26 | Летучие вещества из соков, вина, бренди, биологических материалов | Хромосорб-105 | — | термодесорбция | анализ на капиллярных колонках | — | [70] |

Примечания. Авторы [105] рекомендуют использовать два вида концентрированных единиц: масса примеси на массу анализируемой пробы (масса/масса) и объем примеси на объем пробы (объем/объем). Единицы массовой концентрации: 1·10⁻⁴%, равная 1 ч/млн; 1·10⁻³%, равная 1 ч/млн; 1·10⁻²%, равная 1 ч/млн. Единицы объемной концентрации: 1·10⁻⁴%, равная 1 ч/млн; 1·10⁻³%, равная 1 ч/млн; 1·10⁻²%, равная 1 ч/млн. Использование массовых или объемных единиц зависит от методики измерения и от практического применения результатов. Рассчитываемая из газохроматографических измерений концентрация имеет размерность г/мл. Чтобы перевести полученную величину в ррп, можно воспользоваться соотношением [106]: 1 ррп \approx 1 г/мл · 10⁻⁵ R²/pM, где R — газовая постоянная, см³·атм/К·моль; T — температура, К; p — давление, атм; M — молекулярная масса анализируемого соединения.

концентрирования и то, что дальнейший анализ не осложнен присутствием растворителя.

Для извлечения микропримесей органических веществ из воды большинство исследователей используют Амберлиты серии XAD (см. табл. 1); адсорбированные примеси, как правило, экстрагируют органическими растворителями (табл. 2).

Авторы работы [31] сорбировали примеси органических соединений из воды на колонке (10 см × 0,6 см), заполненной сорбентами XAD-2 и XAD-4 (20—60 меш). Условия концентрирования: объем пробы 1000 мл, скорость подачи воды через концентратор 30—50 мл/мин. Сорбированные вещества извлекали диэтиловым эфиром, элюат концентрировали испарением и далее анализировали методом газовой хроматографии. Применение этой методики к большому числу модельных соединений (спирты, альдегиды, кетоны, эфиры, полиядерные ароматические соединения, пестициды, гербициды), присутствующих в воде на уровне 10—100 ррб, показало, что методика достаточно точна и обеспечивает получение воспроизводимых результатов. На основании проведенных экспериментов авторы [31] сделали вывод, что полимерные сорбенты очень эффективны для извлечения нейтральных органических соединений из воды. Сорбент регенерировали метанолом.

В работе [86] предложено использовать Амберлит XAD-2 в качестве сорбента для извлечения растворимых в воде кислотных красителей в присутствии бикарбоната триэтиламмония. Отмечено, что XAD-2 селективно адсорбирует растворимые в воде органические соединения путем взаимодействия неполярных частей молекул с гидрофобной поверхностью сорбента. Использование XAD-2 для улавливания полярных соединений ограничено отсутствием или малой аффинностью таких соединений к данному сорбенту.

В работе [87] оценена возможность использования Амберлитов серии XAD (-1, -2, -4, -7, -8) для концентрирования фульвеновой кислоты из водных растворов. Установлено, что для этой цели наиболее подходят XAD-7 и -8 — сополимеры акрилового эфира, относящиеся к сорбентам средней полярности и обладающие высокой сорбционной емкостью. Использование для концентрирования фульвеновой кислоты сополимеров стирола и дивинилбензола (XAD-1, -2, -4) затруднено медленной адсорбцией молекул кислоты, определяемой процессом диффузии, и плохим регенерированием сорбента.

Амберлиты серии XAD (-2, -4, -7, -8) ис-

пользованы также для извлечения примесей из водопроводной воды [22]. В воде обнаружено присутствие 13 органических примесей, среди которых нормальные углеводороды, полиядерные ароматические соединения, галогензамещенные углеводороды. Установлено, что среди исследованных сорбентов в данном случае наилучшими сорбционными характеристиками обладает смесь XAD-4 и XAD-8, взятая в соотношении 1 : 1.

Ряд исследований посвящен анализу органофосфорного инсектицида фенитрозина в природной воде. В работах [51, 88] для этой цели использовали XAD-2. Установлено, что сорбированные инсектициды стабильны в колонке, заполненной этим сорбентом, в течение длительного времени (до 5 недель). Это важное преимущество адсорбционного метода по сравнению с методом, включающим экстракцию хлороформом. Еще одним преимуществом является возможность многократного (до 20 раз) регенерирования сорбционных колонок без потери эффективности. Недостаток адсорбционного метода при использовании в качестве сорбента XAD-2 — довольно большое время анализа (25—30 мин). Увеличение скорости пропускания воды через адсорбент приводит к потерям концентрируемых веществ, поэтому в [89] в качестве сорбента для концентрирования фенитрозина использовали XAD-4, который, по сравнению с XAD-2, обладает большей сорбционной емкостью. Использование XAD-4 позволяет уменьшить время анализа за счет увеличения скорости потока воды через адсорбент (1 л воды может быть пропущен за 2 мин). В работе [90] для извлечения фенитрозина и продуктов его разложения из воды использовали Амберлит XAD-7, который удерживает фенитрозин лучше, чем XAD-2 и XAD-4.

Для извлечения фенольных производных из воды использовали [91] тройные сополимеры стирола, дивинилбензола и акрилонитрила. Отмечено, что добавка третьего компонента улучшает механические характеристики и адсорбционную емкость полимера по отношению к фенолу, *n*-нитрофенолу и *n*-нитроанилину. Малое набухание таких сополимеров в воде и ацетоне делает их удобными для работы в динамических условиях.

Наряду с обычно используемыми колонками для концентрирования микропримесей органических веществ из воды предложено [92, 93] использовать так называемые «мини-колонки», содержащие ~80 мг сорбента. Колонки размером 25 мм×1,2—1,8 мм заполняли полимерными или углеродными сорбентами, объем исследуемой пробы составлял 50—100 мкл, адсорбированные примеси (спирты, эфиры, кетоны, альдегиды и т. п.) вымывали из колонки 50—100 мкл подходящего органического растворителя, 2 мкл элюата использовали для последующего газохроматографического анализа. В предложенном методе отпадает необходимость упаривания элюата с целью уменьшения его объема и, таким образом, исключаются потери при испарении. Недостаток метода — ограниченность объема пробы воды (~100 мкл) и, как следствие этого, ограничение чувствительности.

4. Использование отечественных пористых полимерных сорбентов для концентрирования микропримесей

Среди отечественных полимерных сорбентов, использованных для концентрирования микропримесей органических соединений, следует выделить Полисорб-1, Полисорбимид-1 и сорбент на основе полифенилхиноксалина.

Полисорб-1 — пористый сополимер стирола и дивинилбензола [94] — близок по химической природе и структуре к сорбентам типа Амберлит (в частности, XAD-2) и Хромосорб-102. Его применение может быть аналогичным применению указанных сорбентов с учетом соответствующей подготовки для использования в процессе концентрирования [5].

Полисорбимид-1 — продукт поликонденсации пиромеллитового диангидрида и диаминодифенилового эфира — относится к термостойким по-

лимерным сорбентам (до 400—450°С) [94, 95]. Исследования показали [96], что полисорбимид-1 значительно лучше удерживает полярные соединения и ароматические углеводороды, чем Тенакс. Этот сорбент успешно использован для концентрирования микропримесей кислородсодержащих соединений и ароматических углеводородов из атмосферного воздуха. Сконцентрированные примеси десорбировали при 280°С в потоке газа-носителя. Для разделения и идентификации примесей использовали хроматомасс-спектрометр [96].

Сорбент на основе полифенилхиноксалина (ПФХ), предложенный в [97] для разделения и концентрирования летучих органических соединений, также относится к термостойким. Максимальная рабочая температура его составляет 280—300°С. Газохроматографические свойства сорбента рассмотрены в работах [98, 99]. Предварительное кондиционирование ПФХ проводят в колонке-концентраторе в токе газа-носителя, поднимая температуру ступенчато от 100 до 280°С (через ~50 град) и выдерживая сорбент при каждой температуре 2—3 ч.

В [100] исследована возможность использования ПФХ для концентрирования микропримесей органических соединений из воздуха. Установлено, что ПФХ по сравнению с Тенаксом имеет большие объемы удерживания для винилхлорида, гексена, 1-гептена, бензола, толуола, этилбензола, кумола, псевдокумола, циклогексанона и мезитилена, выделяющихся при производстве и эксплуатации полимерных строительных материалов на основе поливинилхлорида. Например, при 20°С удельный объем удерживания для винилхлорида на Тенаксе составляет 270, а на ПФХ—2250 мл. Это дает возможность накапливать в концентраторе значительные количества указанных компонентов до проскока, что увеличивает точность определения микропримесей. Десорбцию примесей проводили при 200—280°С, в зависимости от их химического состава.

Широкое внедрение указанных полимерных сорбентов в практику позволит решить важные проблемы охраны окружающей среды от загрязнения токсичными микропримесями.

В табл. 2 приведены примеры определения микропримесей органических соединений в газовой и жидких средах с использованием пористых полимерных сорбентов. В ней указаны конкретные условия концентрирования, десорбции и последующего газохроматографического анализа.

* * *

Приведенный выше обзор литературы показывает, что в настоящее время пористые полимерные сорбенты широко используют для концентрирования микропримесей органических соединений из газовой и жидких сред. Это обусловлено разнообразием их химической природы и структурных характеристик, позволяющим подобрать сорбент, необходимый для успешного накопления заданных примесей. Большим достоинством полимерных сорбентов является возможность применения метода термодесорбции, который позволяет упростить и автоматизировать процесс концентрирования. Полимерные сорбенты допускают многократное использование без потери их адсорбционной эффективности. Дальнейшее расширение ассортимента и внедрение новых полимерных сорбентов в практику будет способствовать увеличению чувствительности определения микропримесей, а также расширению диапазона анализируемых соединений.

Применение пористых полимерных сорбентов для концентрирования микропримесей позволяет существенно раздвинуть границы использования метода газовой хроматографии для контроля за содержанием токсичных веществ, снижение концентрации которых в окружающей среде является важным этапом борьбы с загрязнениями атмосферы и водного бассейна нашей планеты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Яворовская С. Ф., Анвар Б. И. Ж. *аналит. химии*, 1977, т. 32, с. 2044.
2. Другов Ю. С., Березкин В. Г. *Успехи химии*, 1979, т. 32, с. 1884.
3. Руденко Б. А., Смирнова Г. И. Ж. *аналит. химии*, 1977, т. 32, с. 367.

4. Другов Ю. С., Беразкин В. Г. Газохроматографический анализ загрязненного воздуха. М.: Химия, 1981.
5. Dressler M. J. Chromatogr., 1979, v. 165, p. 167.
6. Bertsch W., Anderson E., Holzer G. Ibid., 1975, v. 112, p. 701.
7. Хахенберг Х., Шмидт А. Газохроматографический анализ равновесной паровой фазы. М.: Мир, 1979.
8. Drozd J., Novak J. J. Chromatogr., 1979, v. 165, p. 141.
9. Холькин Ю. И., Босенко А. М., Силин А. П., Шуя М. Д., Душин В. А., Зинин М. А., Шиенок М. А. Гидролиз. и лесохим. пром-сть, 1972, № 5, с. 20.
10. Степаненко В. Е., Головина З. М. Ж. аналит. химии, 1975, т. 30, с. 890.
11. Bertsch W., Zlatkis A., Schneider H. J. J. Chromatogr., 1974, v. 99, p. 673.
12. Goldberg E. M., Sandler S. Chromatographia, 1975, v. 8, p. 331.
13. Joffe B. J., Isidorov V. A., Zenkevich I. G. J. Chromatogr., 1977, v. 142, p. 787.
14. Прокопьева М. Ф., Таджиева Н. Х., Сакодынский К. И. В сб.: Аналитическое и сравнительное применение хроматографии. М.: НИИТЭХИМ, 1980, с. 38.
15. Zlatkis A., Lichtenstein H. A., Tishbee A. Chromatographia, 1973, v. 6, p. 67.
16. Витенберг А. Г., Иоффе В. Г., Борисов В. М. Ж. аналит. химии, 1974, т. 29, с. 1795.
17. Grob K. J. Chromatogr., 1973, v. 84, p. 255.
18. Grob K., Grob G. Ibid., 1974, v. 90, p. 303.
19. Miere J. P., Dietrich M. W. J. Chromatogr. Sci., 1973, v. 11, p. 559.
20. Bulter L. D., Burke M. F. Ibid., 1976, v. 14, p. 117.
21. MacKay D. A. M., Hussein M. M. J. Chromatogr., 1979, v. 176, p. 291.
22. Van Rossum P., Webb R. S. Ibid., 1978, v. 150, p. 381.
23. Bruner F., Ciccioli P., Di Nardo F. Ibid., 1974, v. 99, p. 661.
24. Parsons J. S., Mitzner S. Environ. Sci. Tech., 1975, v. 9, p. 1053.
25. Perry R., Twibell J. D. Atmos. Environ., 1973, v. 7, p. 929.
26. De Greef J., de Proff M., Neff G. S. Analyt. Chem., 1976, v. 48, p. 38.
27. Dravnieks A., Krotoszynski K., Whitfield J., O'Donnell A., Burgwald T. Environ. Sci. Technol., 1971, v. 5, p. 1221.
28. Bowen B. E. Analyt. Chem., 1976, v. 48, p. 1584.
29. White J. D., Schwartz D. P. J. Chromatogr., 1980, v. 196, p. 303.
30. Vanhaelen M., Vanhaelen-Fastre R., Greeraerts J. Ibid., 1977, v. 144, p. 108.
31. Junk G. A., Richard J. J., Grieser M. D., Witiak D., Witiak J. L., Arguello M. D., Vick R., Svec H. J., Frits J. S., Calder G. V. Ibid., 1974, v. 99, p. 745.
32. James H. A., Stell C. P., Wilson J. Ibid., 1981, v. 208, p. 89.
33. Technical Bulletin № 24, Tenax-GC, Applied Science Labs, State College, Pa., USA; цит. по [5].
34. May W. E., Chesler S. N., Gram S. P., Gump B. H., Hertz H. S., Enagonio D. P., Dyszel S. M. J. Chromatogr. Sci., 1975, v. 13, p. 535.
35. Versino B., Knöppel H., de Groot M., Peil A., Schauenburg H., Vissers H., Geiss F. J. Chromatogr., 1976, v. 122, p. 373.
36. Patzelova V., Wurst M., Catska V. Ibid., 1980, v. 193, p. 137.
37. Sydor R., Pietrzyk D. J. Analyt. Chem., 1978, v. 50, p. 1842.
38. Renberg L. Analyt. Chem., 1978, v. 50, p. 1836.
39. Brown R. H., Purnell C. J. J. Chromatogr., 1979, v. 178, p. 79.
40. Cropper F. R., Kaminsky S. Analyt. Chem., 1963, v. 35, p. 735.
41. Jaňák J., Růžicková J., Novák J. J. Chromatogr., 1974, v. 99, p. 689.
42. Raymond A., Guiochon G. J. Chromatogr. Sci., 1975, v. 13, p. 173.
43. Tanaka T. J. Chromatogr., 1978, v. 153, p. 7.
44. Versino B., de Groot M., Geiss F. Chromatographia, 1974, v. 7, p. 302.
45. Riley J. P., Taylor D. Anal. Chim. Acta, 1969, v. 46, p. 307.
46. Niederschulte V., Ballschütter K. Z. anal. Chem., 1974, B. 269, S. 360.
47. Musty P. R., Nickless G. J. Chromatogr., 1974, v. 89, p. 185.
48. Wun C. K., Walker R. W., Litsky W. Water Res., 1976, v. 10, p. 995.
49. Technical Bulletin, Amberlite XAD-4, Rohm and Haas, Philadelphia, Pa., USA; цит. по [5].
50. Pellizzari E. D., Bunch J. E., Berkley R. E., McRae J. Analyt. Letters, 1976, v. 9, p. 45.
51. Berkane K., Caissei G. E., Mallet V. N. J. Chromatogr., 1977, v. 139, p. 386.
52. Ciccioli P., Berton G., Brancaloni E., Fratarcangeli R., Bruner F. Ibid., 1976, v. 126, p. 757.
53. Zlatkis A., Lichtenstein H. A., Tishbee A. Chromatographia, 1975, v. 8, p. 299.
54. Pellizzari E. D., Bunch J. E., Berkley R. E., McRae J. Analyt. Chem. 1976, v. 48, p. 803.
55. Bertsch W., Chang R. C., Zlatkis A. J. Chromatogr. Sci., 1974, v. 12, p. 175.
56. Zlatkis A., Anderson J. W., Holzer G. J. Chromatogr., 1977, v. 142, p. 127.
57. Cassidy R. M., Burtan M. T., Misian J. P., Ashley R. W. J. Chromatogr. Sci., 1976, v. 14, p. 444.
58. Liebich H. M., Bertsch W., Zlatkis A., Schneider H. J. Aviat. Space Environ. Med., 1975, v. 8, p. 1002.
59. Bertsch W., Chang R. C., Zlatkis A., Liebich H. M., Schneider H. J. J. Chromatogr., 1974, v. 99, p. 673.
60. Russell J. W. Environ. Sci. Technol., 1975, v. 9, p. 1175.
61. Pellizzari E. D., Bunch J. E., Bursey J. T., Berkley R. E. Analyt. Letters, 1976, v. 9, p. 579.
62. Fox M. E. Environ. Sci. Technol., 1973, v. 7, p. 838.

63. Grob K., Grob G. J. *Chromatogr.*, 1971, v. 62, p. 1.
64. Novotny M., Lee M. L., Bartle K. D. *Chromatographia*, 1974, v. 7, p. 333.
65. Bunch J. E., Pellizzari E. D. *J. Chromatogr.*, 1979, v. 186, p. 811.
66. Holzer G., Shanfield H., Zlatkis A., Bertsch W., Juarer P., Mayfield H., Liebich H. M. *Ibid.*, 1977, v. 142, p. 755.
67. Holzer G., Oro J., Bertsch W. *Ibid.*, 1976, v. 126, p. 771.
68. Melcher R. G., Caldecourt W. J. *Analyt. Chem.*, 1980, v. 52, p. 875.
69. Marcelin G. J. *Chromatogr.*, 1979, v. 174, p. 208.
70. Murray K. E. *Ibid.*, 1977, v. 135, p. 49.
71. Russell J. W., Shadoff L. A. *Ibid.*, 1977, v. 134, p. 375.
72. Hoshika Y., Jida Y. *Ibid.*, 1977, v. 134, p. 423.
73. Jonsson A., Berg S. *Ibid.*, 1980, v. 190, p. 97.
74. Gelbicova-Ruzickova J., Novak J., Janak J. *Ibid.*, 1972, v. 64, p. 15.
75. Pappard T. L., Douse J. M. F. *Ibid.*, 1979, v. 176, p. 444.
76. Nieman R. M., Pap D. L., Clark R. A. *Ibid.*, 1978, v. 161, p. 137.
77. Matsui M., Hakozaiki M., Kimuyama Y. *Ibid.*, 1975, v. 115, p. 625.
78. Van der Wal S., Huber J. F. K. *Ibid.*, 1977, v. 135, p. 305.
79. Bradlow H. L. *Steroids*, 1968, v. 11, p. 265.
80. Brewington C. R., Schwartz D. P., Pallansch M. J. *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 1972, v. 139, p. 745.
81. Fujimoto J. M., Haarstad V. B. *J. Pharmacol. Exptl. Therapeut.*, 1969, v. 165, p. 45.
82. Gandolfi A. J., Buhker D. R. *J. Agr. Food. Chem.*, 1977, v. 25, p. 21.
83. Brizová E., Popl M., Čoupek J. J. *Chromatogr.*, 1977, v. 139, p. 15.
84. Leoni V., Puccetti G., Grello A. *Ibid.*, 1975, v. 106, p. 119.
85. Leoni V., Puccetti G., Colombo R. L., D'Ovidio A. M. *Ibid.*, 1976, v. 125, p. 399.
86. Uematsu T., Kurita T., Humado A. *Ibid.*, 1979, v. 172, p. 327.
87. Alken G. R., Thurman E. M., Malcolm R. L., Walton H. R. *Analyt. Chem.*, 1979, v. 51, p. 1799.
88. Mallet V. N., Braun G. L., McDonald R. N., Berkane K. J. *Chromatogr.*, 1978, v. 160, p. 81.
89. Mallet V. N., Francoeur J. M., Volpe G. *Ibid.*, 1979, v. 172, p. 388.
90. Volpe G., Mallet V. N. *Ibid.*, 1979, v. 177, p. 385.
91. Wojaczynska M., Kolarz B. N. *Ibid.*, 1980, v. 196, p. 75.
92. Tateda A., Fritz J. S. *Ibid.*, 1978, v. 152, p. 329.
93. Junk G. A., Chriswell C. D., Chang R. C., Kissinger L. D., Richard J. J., Fritz J. S., Svec H. J. *Z. anal. Chem.*, 1976, B. 282, S. 331.
94. Сакодынский К. И., Панина Л. И. Полимерные сорбенты для молекулярной хроматографии. М.: Наука, 1977.
95. Sakodyndky K. I., Klinskaya N. S., Panina L. I. *Analyt. Chem.*, 1973, v. 45, p. 1369.
96. Исидоров В. А., Зенкевич И. Г., Иоффе Б. В. Докл. АН СССР, 1977, т. 235, с. 618.
97. Глазунова Л. Д., Панина Л. И., Сакодынский К. И., Забельников Н. С. В сб.: Развитие методов аналитической хроматографии. М.: НИИТЭХИМ, 1979, с. 34.
98. Sakodynsky K. I., Glazunova L. D., Yudina I. P., Panina L. I., Yuzhelevsky Yu. A. *J. Chromatogr.*, 1979, v. 177, p. 181.
99. Глазунова Л. Д., Забельников Н. С., Юдина И. П. В сб.: Техника хроматографического разделения. М.: НИИТЭХИМ, 1980, с. 4.
100. Хабаров В. Б., Дирей П. А., Мальцев В. В., Панина Л. И., Сакодынский К. И., Глазунова Л. Д., Макарова С. Б. Тезисы докл. Всесоюз. конф. Применение хроматографии в химии и химической промышленности. Пермь, 1981, с. 19.
101. Sundaram K. M. S., Szeto S. Y., Hindle R. J. *Chromatogr.*, 1979, v. 177, p. 29.
102. Harris R. L., Huggett R. J., Slone H. D. *Analyt. Chem.*, 1980, v. 52, p. 779.
103. White J. D., Schwartz D. P. *J. Chromatogr.*, 1980, v. 196, p. 303.
104. Berezkin V. G., Budantseva M. N., Dows E. *Ibid.*, 1980, v. 191, p. 309.
105. Справочник по физико-химическим методам исследования объектов окружающей среды./Под ред. Г. И. Арановича. Л.: Судостроение, 1979, с. 148.
106. Novák J., Vašák V. *Amer. Ind. Hyg. Ass. J.*, November — December, 1966, p. 555.

Научно-исследовательский
физико-химический институт им. Л. Я. Карпова,
Москва