

УДК 543.544

**РЕАКЦИОННО-СОРБЦИОННЫЕ МЕТОДЫ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ
В ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ
ПРИМЕСЕЙ В ВОЗДУХЕ**

Другов Ю. С., Березкин В. Г.

Рассмотрена роль реакционно-сорбционных (химико-сорбционных) методов в анализе загрязнений воздуха. Кратко изложены физико-химические основы методов и приведены примеры их практического использования для идентификации и количественного определения примесей вредных веществ в атмосфере и воздухе рабочей зоны промышленных предприятий. Обзор составлен на основании работ, опубликованных в 1972—1985 гг.

Библиография — 93 ссылки.

Оглавление

I. Введение	999
II. Применение реакционно-хроматографических методов для определения загрязнений в воздухе	1000
III. Реакционно-сорбционный метод — новый вариант концентрирования в анализе примесей	1001
IV. Идентификация примесей в методе реакционно-сорбционного концентрирования	1013

I. ВВЕДЕНИЕ

Успешная борьба с загрязнением воздуха, воды и почвы вредными химическими соединениями, в основном антропогенного происхождения, во многом определяется разработкой совершенных методов контроля за содержанием токсичных химических веществ, среди которых газовой хроматографии совершенно оправданно уделялось наибольшее внимание, особенно при анализе летучих органических соединений [1—5]. Первые работы по газохроматографическому определению вредных веществ в атмосфере и воздухе рабочей зоны промышленных предприятий появились около 25 лет назад, а сейчас ~80% всех определений органических соединений в воздухе проводится этим методом [2, 3, 5]. Развитие газохроматографических методов и расширение области их применения продолжается и в настоящее время [6—11], причем все большее значение приобретают комбинированные, или гибридные, методы [3, 4, 6]. Именно на этом пути, на наш взгляд, можно ожидать наиболее значительных успехов в развитии, совершенствовании, унификации и широком практическом использовании хроматографических методов для контроля загрязнений воздуха [1—4, 12—14].

Наряду с использованием физических методов [3, 4, 14], в газовой хроматографии для идентификации разделенных веществ успешно применяется комбинация химического и хроматографического методов [6]. Химические методы в газовой хроматографии основаны на использовании хроматографического разделения примесей в сочетании с химическими превращениями элюата [3, 6, 9]. Простота и эффективность химических методов [6] завоевали им прочное место в аналитической химии загрязнений воздуха, особенно при селективном газохроматографическом определении наиболее важных (целевых) компонентов загрязнений [3, 9] и для целей идентификации примесей в сложных композициях вредных веществ [3, 10, 11]. Аналитическая реакционная газовая хроматография включает три метода: метод разделения (хроматография), метод определения (физико-химическое детектирование) и метод химической трансформации анализируемых соединений [6].

Данный обзор посвящен использованию одного из важных вариантов газохроматографического анализа примесей — реакционно-сорбционного метода (PCM), включающего концентрирование, идентификацию и количественное определение вредных веществ в воздухе.

II. ПРИМЕНЕНИЕ РЕАКЦИОННО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗАГРЯЗНЕНИЙ В ВОЗДУХЕ

Наиболее важной проблемой аналитической химии загрязнений воздуха является корректная и надежная идентификация летучих токсичных веществ после их хроматографического разделения [3]. Как известно, установление качественного химического состава пробы сложных и многокомпонентных смесей различной природы чрезвычайно затруднено, а правильность анализа зависит от многих причин и, в первую очередь, от способа идентификации компонентов смеси [4, 10, 14].

Традиционные методы идентификации по хроматографическим характеристикам удерживания примесей [14] (метод добавок, использование чистых веществ, применение логарифмических зависимостей объема или индекса удерживания от свойств анализируемых соединений и др.) позволяют добиться надежных результатов лишь при анализе смесей известного или частично известного состава, либо смесей веществ одного гомологического ряда (класса, типа) [2—4]. В более сложных случаях, при анализе разнотипных соединений, эти методы, как правило, малоэффективны, и для получения достоверных результатов используют либо хроматографирование пробы на колонках с неподвижными жидкими фазами различной полярности, либо анализ с помощью селективных детекторов, либо реакционно-хроматографическое определение (идентификацию) примесей [2, 3, 5].

Однако отождествление хроматографических спектров, полученных на колонках с различными насадками, наталкивается на весьма существенные трудности, а при использовании селективных детекторов (например, детектора по захвату электронов или пламенно-фотометрического) получаемая информация не всегда однозначна из-за недостатка сведений о чувствительности этих детекторов по отношению к соединениям различных классов [3].

Во всех этих случаях при анализе сложных композиций загрязнений воздуха более эффективны реакционно-хроматографические методы идентификации примесей, которые позволяют добиться существенно более надежных результатов, чем стандартные приемы хроматографирования [2, 3, 5, 10, 11]. При анализе смесей неорганических соединений идентифицировать примеси гораздо легче, чем расшифровать сложные хроматографические спектры органических веществ, которые, как правило, соответствуют многим однотипным и похожим по свойствам соединениям [3, 4]. Поэтому при определении неорганических веществ речь идет скорее об улучшении характеристик детектирования, снижении предела обнаружения примесей и повышении селективности определения на фоне сопутствующих или мешающих определению других соединений пробы [3, 9].

Одним из наиболее эффективных и простых реакционно-хроматографических способов идентификации примесей является метод вычитания (поглощения) [6]. Принцип метода заключается в поглощении индивидуальных соединений или отдельных групп (классов) химических веществ в реакторе, расположенному в термостате хроматографа до или после хроматографической колонки [6, 8]. Еще более эффективны сочетание методов вычитания примесей с последующим газохроматографическим анализом элюата с помощью селективных детекторов [6, 10, 11] или комбинация реакционно-хроматографических методов с обычными приемами газохроматографического анализа [3, 5, 6, 9].

Однако для всех перечисленных выше методов характерен один весьма существенный недостаток. При концентрировании в ловушке с сорбентом одновременно всех присутствующих в воздухе примесей чрезвы-

чайно затрудняется последующая идентификация соединений и, кроме того, происходит значительное изменение состава пробы (а следовательно, искажаются результаты анализа) в результате химических превращений исследуемых веществ при контакте с адсорбентом [3, 11, 14] или в процессе извлечения пробы из ловушки методом термодесорбции [8].

Поэтому значительно более перспективен фракционированный отбор проб, позволяющий избежать упомянутых трудностей и существенно повысить достоверность результатов идентификации примесей [2, 5, 8, 11—13]. Одним из возможных путей решения этой задачи является использование в газовой хроматографии метода реакционно-сорбционного концентрирования примесей.

III. РЕАКЦИОННО-СОРБЦИОННЫЙ МЕТОД — НОВЫЙ ВАРИАНТ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ В АНАЛИЗЕ ПРИМЕСЕЙ

1. Концентрирование примесей на твердых сорбентах

Анализ литературы последних лет [1—13], посвященной определению загрязнений воздуха, показывает, что во всех этих публикациях особое внимание уделено вопросам пробоотбора и концентрирования микропримесей. Это не случайно. Пробоотбор — один из наиболее трудных этапов аналитической процедуры определения загрязнений воздуха. Результаты точного и тщательно выполненного анализа теряют всякий смысл в случае неправильной подготовки к отбору пробы и неверного его проведения [3]. Это особенно актуально при анализе загрязнений воздуха — сложной лабильной системы, содержащей множество химических соединений в низких концентрациях и подверженной действию влаги, окислителей, радиации и др.

Сейчас основное внимание аналитиков сосредоточено на проблеме получения представительной пробы загрязнений воздуха, компоненты которых сильно отличаются друг от друга по химическим и физическим свойствам и по концентрации (от 10^{-4} до 10^{-7} масс.%) [3, 9—11]. Этот вопрос чрезвычайно важен, поскольку, попадая в концентратор, соединения пробы переходят в совсем иное состояние [3, 5, 7, 14]: 1) значительно (в 100—1000 раз и более) возрастает концентрация примесей; 2) в ловушке с сорбентом одновременно накапливаются совершенно различные по химическим свойствам и концентрациям (различие в 10— 10^8 раз) вещества, многие из которых являются реакционноспособными, неустойчивыми, подверженными окислению и склонными к гидролизу и другим подобным превращениям; 3) повышение концентрации примесей в ловушке способствует увеличению вероятности химических взаимодействий и необратимых превращений компонентов пробы; 4) активные центры высокоразвитой поверхности сорбента (а иногда и возможные примеси в сорбенте, например металлы) действуют каталитически, ускоряя эти превращения; 5) в процессе обогащения пробы на сорбенте происходит соадсорбция (конкурентная сорбция) сопутствующих примесей, приводящая к аномалиям в заполнении поверхности сорбента и искажающая первоначальный состав пробы.

В результате этих процессов в ловушке-концентраторе с сорбентом происходит сильная дифференциация примесей по концентрации. Адсорбция примесей протекает неравномерно, и в результате количественный состав сконцентрированных примесей может сильно отличаться от их состава в воздухе [3, 15, 16]. Кроме того, химические превращения пробы в ловушке приводят к изменению ее качественного состава и искажению результатов анализа [3, 13, 14].

Так, амины склонны к специальному взаимодействию со свободными винильными группами на поверхности хромосорба 102 и порапака Q [17]. Присутствие в газе-носителе (азоте) следов O_2 при концентрировании примесей аминов из воздуха и повышении температуры сорбента при термодесорбции до 100° С приводит к деполимеризации и окислению сорбента [18]. В результате на хроматограммах появляются ложные пики

Таблица 1

Образование 1,2-дихлорциклогексана при концентрировании циклогексена
и хлора на тенаксе [24]

Неорганические загрязнения *				Циклогексен *	1,2-Дихлорцикло- гексан **
O ₃	NO	NO ₂	Cl ₂		
0	0	0	104	90	0
100	0	0	0	90	0
0	300	350	104	90	0
160	0	0	104	818	110
0	0	0	104	818	100
180	0	0	104	818	120
0	0	0	104	818	110
0	100	0	104	818	100
100	0	0	0	818	0
720	0	0	104	818	120

* Приведены значения концентрации $10^7 \cdot c$, масс.-%.

** Указано количество образующегося 1,2-дихлорциклогексана, нг.

(«артефакты») ароматических кетонов и других карбонильных соединений, искажающие результаты идентификации примесей. Эти же сорбенты энергично взаимодействуют с NO₂, образуя NO при 25°C, а при повышении температуры (до 125°C) — NO и H₂O при одновременном нитровании полимерных сорбентов [19].

Сорбционная емкость тенакса и амберлита ХАД-2 для *n*-пентана, бензола, ацетона, 2-пропанола и ацетонитрила существенно изменяется в результате нитрования и сульфирования сорбента химически активными компонентами промышленных выбросов (оксидов серы и азота), причем максимальное изменение емкости сорбента отмечено для полярных сорбатов [20]. Подобным образом ведут себя все реакционноспособные газы — Cl₂, HCl, HBr, ClF₃, F₂, HF, ClO₂, O₃, SO₂, SO₃, NO₂ и др., взаимодействуя между собой и почти со всеми известными сорбентами и коммуникациями хроматографической системы [21].

Тенакс при улавливании из воздуха дымовых газов постепенно разлагается под действием NO₂ и SO₂ с образованием 2,6-дифенил-*n*-хинона [22]. На таких сорбентах как активный уголь, Al₂O₃, силикагель, флокуризил и тенакс, при пропускании через них воздуха, содержащего амины и оксиды азота, происходит образование первоначально отсутствовавших в воздухе нитрозаминов [23]. При концентрировании примесей из воздуха, содержащего олефиновые углеводороды и свободные галогены, на поверхности тенакса, амберлитов и углеродных сорбентов происходят химические реакции (например, взаимодействие Cl₂ с 2-бутином или циклогексеном), приводящие к появлению в анализируемой смеси ранее отсутствующих в ней галоидуглеводородов [24].

Возможность образования ложных пиков в процессе пробоотбора иллюстрируется данными табл. 1. Концентрирование на тенаксе этилбензола 1-оксиэтилбензола, ацетофенона, *n*-октанола и *n*-октаналя из озонированного воздуха (содержание O₃ составляет 1,0—1,3 мг/м³) показало [25], что при комнатной температуре эти соединения не окисляются в трубке с тенаксом. Однако совместное присутствие в воздухе окислителей (O₃, NO₂, SO₂, Cl₂) и паров H₂O приводит к разложению тенакса и концентрируемых на нем микропримесей толуола, стирола и циклогексана [26]. Методом хромато-масс-спектрометрии идентифицировано несколько дейтерированных продуктов окисления, галогенирования и нитрования (три изомера хлорстирола, бензальдегид и диметилнитрозамин) [27], а также ацетофенон, фенол, α -гидроксиацетофенон и этиленоксид [26]. При проведении аналогичных экспериментов (но с предварительным пропусканием анализируемого воздуха через стеклянный фильтр, обработанный 1% -ным или 10% -ным раствором Na₂S₂O₃) содержание в собранных на фильтре веществах продуктов галогенирования и окисления резко снижалось [26, 27].

При сорбционном концентрировании стирола в трубке с активным углем существует потенциальная опасность изменения первоначальной концентрации стирола в результате катализитических реакций [28]. В процессе термодесорбции сконцентрированных на активном угле легких углеводородов C_4 — C_5 некоторые из них изомеризуются при температуре 150—250° С, давая отсутствующие ранее в воздухе соединения — *цис*-бутен-2 и *цис*-пентен-2 [7].

К изменению состава пробы приводят и соадсорбция примесей в ловушке с сорбентом. Исследование количественных закономерностей сорбции бензола на графитированной саже и их влияния на величины относительных объемов удерживания *n*-пентана, ацетона, нитрометана, пропанола и тетрагидрофурана показало, что соадсорбция бензола (в зависимости от степени покрытия поверхности сажи бензолом) может привести как к повышению (при степени покрытия 0,3—0,5), так и к уменьшению (при степени покрытия менее 0,3) величин удерживания примесей [16]. Сказанное иллюстрирует рис. 1. Как видно из рис. 1, сорбция ацетона карбопаком С снижается по мере заполнения свободной поверхности адсорбента молекулами бензола.

Особенно сильным конкурентом сорбции примесей органических соединений являются пары воды [15]. По современным представлениям [29], основной причиной сильной адсорбции молекул H_2O на углеродных сорбентах являются первичные центры адсорбции, находящиеся на поверхности стенок пор адсорбентов и способные образовывать водородные связи. Сильная сорбция H_2O и CO_2 [15] изменяет сорбцию других примесей и приводит к аномалиям в их концентрировании [3]. Полярные молекулы H_2O могут вытеснять с сорбента сконцентрированные ранее примеси органических соединений, растворять их и изменять динамику и кинетику сорбции ловушкой последующих соединений. При весовой доле H_2O в активном угле на уровне 0,02 ошибка определения мала [15], но при 0,15 весовых долей H_2O она составляет для этанола 45%, а для бутанола и ацетона возрастает на 6—12%.

Сульфаты и нитраты могут образоваться в процессе подготовки пробы к анализу в результате реакции некоторых уловленных веществ с присутствующими в матрице пробы серу- и азотсодержащими газообразными ангидридами иарами кислот (SO_2 , NO_2 , HNO_3 и др.). Отмеченные артефакты, связанные с побочными реакциями на поверхности сорбентов, могут послужить причиной ошибки определения примесей, равной 8—11 mg/m^3 [8].

2. Реакционно-сорбционное концентрирование

Предотвратить химическое взаимодействие компонентов пробы в процессе концентрирования и свести к минимуму влияние соадсорбции позволяет реакционно-сорбционный метод (PCM) концентрирования [3, 30, 31]. Сущность PCM состоит в предварительном удалении мешающих примесей при отборе проб воздуха с помощью реактора с сорбентами или химическими реагентами, расположенного перед концентратором. Благодаря этому в ловушку с сорбентом попадают лишь целевые компоненты, а сам метод обладает высокой селективностью, которая может меняться в широких пределах при изменении насадки реактора [3, 30]. Фракционирование соединений пробы перед их концентрированием не только улучшает кинетику и динамику сорбции целевых компонентов, но

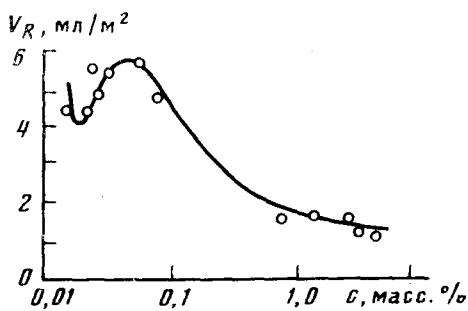


Рис. 1. Зависимость объема удерживания (V_R) ацетона от концентрации бензола (c) в фазе пара на карбопаке С при 10° С [16]

и создает условия для более надежной их идентификации, поскольку большая часть компонентов пробы (примерно 70—80%) остается в форколонке-реакторе.

Предварительное поглощение мешающих анализу соединений уже использовалось ранее для повышения селективности определения токсичных примесей в воздухе рабочей зоны промышленных предприятий линейно-колористическим методом [30]. В этом случае анализ проводили по двухступенчатой схеме: химическое разделение — детектирование (рис. 2, схема А). Для детектирования применяли цветные реакции анализируемых примесей с соответствующими реагентами (колориметрические и линейно-колористические методы).

В химико-сорбционном варианте концентрирования и газохроматографического определения примесей [30, 31] целесообразно использовать следующую схему анализа: химическое (или физическое) разделение — концентрирование — хроматографическое разделение — детектирование.

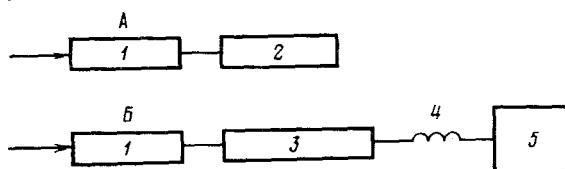


Рис. 2. Схемы РСМ-анализа примесей: 1 — колонка с сорбентами и химическими реагентами (форколонка-реактор), 2 — колонка с индикаторным порошком, 3 — концентрационная колонка с сорбентом, 4 — хроматографическая колонка, 5 — хроматографический детектор

вание (рис. 2, схема Б). В этом варианте селективность разделения примесей (суммарная селективность разделения в форколонке и в хроматографической колонке) гораздо выше, чем в первом (схема А рис. 2). Предел обнаружения при анализе по схеме Б обычно на 3—4 порядка ниже, чем у линейно-колористического метода определения примесей в воздухе [30].

С другой стороны, метод реакционно-сорбционного концентрирования примесей существенно отличается от метода вычитания, применяемого в газовой хроматографии [31], и предполагает селективное поглощение нецелевых компонентов в сочетании с последующим концентрированием и хроматографическим определением целевых компонентов [3, 30]. Метод реакционно-сорбционного концентрирования относится к новой группе гибридных методов и свободен от многих недостатков, присущих традиционным способам улавливания примесей из загрязненного воздуха.

Рассмотрим возможности РСМ в применении к решению некоторых практических задач анализа загрязненного воздуха.

3. Увеличение надежности определения (уменьшение вероятности химического взаимодействия компонентов пробы)

Широкие возможности варьирования состава сорбентов и химических реагентов в насадке форколонки-реактора позволяют с помощью РСМ решить ряд проблем определения в воздухе малых примесей реакционноспособных химических соединений (табл. 2).

а) Определение агрессивных газов

Помимо взаимодействия с насадкой хроматографической колонки и поглощения коммуникациями хроматографа, реакционноспособные газы часто взаимодействуют друг с другом (особенно при концентрировании на сорбентах), что затрудняет газохроматографическое определение или делает его невозможным [21]. Примером могут служить реакции в си-

Таблица 2

Некоторые варианты определения примесей в воздухе методом РСМ

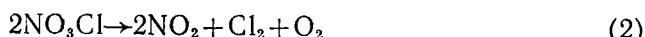
Анализируемые соединения	Сорбент в форколонке	Поглощаемые примеси	Целевые компоненты	Ссылки
SF ₆ , SF ₄ , SF ₂ , HF, S ₂ F ₂ , SOF ₂ , COF ₂ , SO ₂ F ₂	NaF	F ₂ , HF	SF ₄	[32]
Cl ₂ , ClO ₂ , HCl, O ₃ , NO ₂	стекловолокно, -78° С	ClO ₂	Cl ₂ , NO ₂	[21]
N ₂ O, NO, NO ₂ , N ₂ O ₄	молекулярные сита 13Х	N ₂ O, NO ₂ , N ₂ O ₄	NO	[33, 34]
CO, CO ₂ , CH ₄ , легкие углеводороды	цеолит 13Х, аскар-рит, активный уголь, 0° С	CO ₂ , CH ₄ , легкие углеводороды	CO	[35]
Олефины, NO ₂ , парафины, Cl ₂	Na ₂ S ₂ O ₃	NO ₂ , Cl ₂	углеводоро-ды	[36]
Органические и неорганические кислоты, альдегиды, кетоны	Na ₂ CO ₃	кислоты	кетоны, альдегиды	[36]

системе Cl₂—HCl—ClO₂—O₃—NO₂, характеризующей загрязнения воздуха на предприятиях неорганического синтеза [38].

При концентрировании на твердых сорбентах (силикагель, графитированная сажа, пористый тefлон и др.) уже при обычной температуре происходит взаимодействие компонентов этой смеси с образованием более токсичных, но не менее реакционноспособных веществ [37, 38]. В ряде случаев основной (суммарной) реакцией является взаимодействие оксидов хлора и азота:



Некоторое представление о кинетике процесса может дать график зависимости степени превращения NO₂ от исходных концентраций оксидов (рис. 3). При пропускании воздуха через трубку с сорбентом (например, графитированной сажей) при температуре 20—35° С реакция ClO₂ с NO₂ проходит не менее чем на 50% (см. рис. 3). Если учесть также многочисленные побочные реакции [38] и разложение сконцентрированной пробы в процессе термодесорбции при 150° С [37, 38]:



то становится очевидным, что в хроматографическую колонку попадает иная по составу смесь агрессивных газов, чем в исходном воздухе (рис. 4); в результате различных превращений пробы уменьшается количество NO₂ и ClO₂ и увеличивается количество Cl₂. Форколонка со стекловолокном, охлаждаемая сухим льдом, удаляет из анализируемой смеси перед хроматографированием примеси ClO₂. После этого газохроматографическое определение становится существенно более точным — стандартные отклонения для Cl₂, NO₂ и ClO₂ уменьшаются в 2—3 раза [38].

б) Оксиды азота

Прямое определение NO, NO₂, N₂O₄ и N₂O затруднено вследствие высокой реакционной способности этих газов [21]. Метод реакционной газовой хроматографии (РГХ), состоящий в превращении оксидов азота

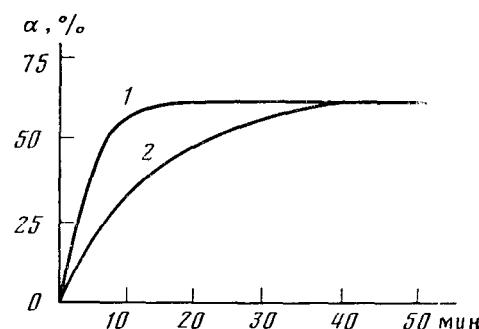


Рис. 3. Зависимость степени превращения NO₂ от исходного соотношения NO₂ : ClO₂, которое равно 3 : 1 (1) или 1 : 1 (2) [38]

в органические производные [34], требует предварительного окисления NO до NO_2 [39] с последующим измерением содержания NO по разнице двух определений (NO_2 и сумма NO и NO_2). Индивидуальное определение NO в смеси подобных по свойствам (и потому трудно дифференцируемых) оксидов азота¹ с низким пределом обнаружения возможно при использовании приема РСМ-концентрирования примесей [33, 40].

Определение NO методом РГХ с применением РСМ заключается в пропускании анализируемого воздуха через форколонку (16 см \times 5 мм)

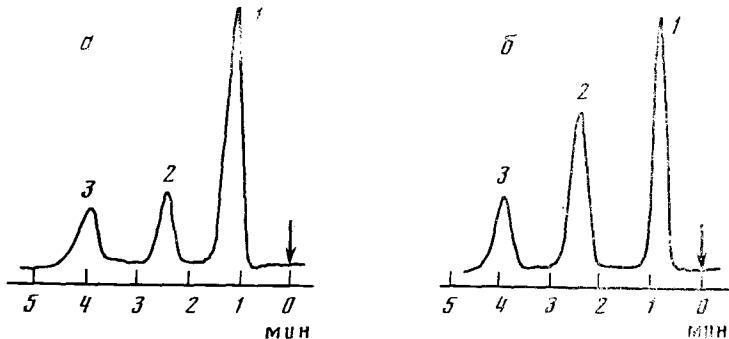


Рис. 4. Хроматографическое разделение примесей Cl_2 , ClO_2 и NO_2 [38]: *а* — в обычном варианте; *б* — с использованием форколонки;
1 — Cl_2 , 2 — NO_2 , 3 — ClO_2

с молекулярными ситами 13Х (фракция 0,5—0,25 мм), предварительно прокаленными в течение 4-х ч в токе сухого азота при 350° С. Такой дохроматографический реактор на 95—97% поглощает примеси N_2O , NO_2 и N_2O_4 , но пропускает NO; потери NO (после предварительного кондиционирования форколонки смесью оксидов азота, в которой концентрация NO составляет 10 мг/м³, в течение 30 мин) составляют не более 0,5—1,2 масс. %.

При использовании этой схемы анализа содержание NO в смеси оксидов азота определяют не по разнице двух измерений, а непосредственно (после необходимой процедуры окисления NO до NO_2 действием H_2O_2) в виде производного (нитробензола), полученного по реакции NO_2 с бензолом в присутствии концентрированной H_2SO_4 [39]. Предел обнаружения оксидов азота этим методом составляет $\sim 10^{-6}$ масс. % при относительном стандартном отклонении 0,30. На рис. 5 приведена хроматограмма определения NO (в форме NO_2) в отработавших газах дизельных двигателей, полученная с использованием описанной выше процедуры и с использованием РСМ [33, 40].

в) Фториды серы

Анализ сложной смеси агрессивных фторидов серы (SF_6 , SF_4 , S_2F_2 , SO_2F_2 , SOF_2 , HF и F_2) сильно затруднен из-за активного взаимодействия чрезвычайно реакционноспособных HF и F_2 со всеми сорбентами и конструкционными материалами хроматографов [21, 40]. Результатом этого взаимодействия является низкая воспроизводимость определения целевого компонента — тетрафторида серы, токсичность которого выше, чем у фосгена [32]. Величина определяемого содержания SF_4 зависит от объема вводимой пробы, наличия влаги, соотношения между компонентами смеси фторидов и количеством HF и F_2 . При этом относительное стандартное отклонение изменяется в широком интервале и может колебаться от 0,40 до 0,8.

Применение РСМ-концентрирования примесей фторидов позволило устранить влияние реакционноспособных F_2 и HF. Анализируемый воз-

¹ Раздельное определение NO и NO_2 имеет принципиальное значение для индустриальной гигиены труда.

дух предварительно пропускают через форколонку ($4\text{ см} \times 4\text{ мм}$) с фоторидом натрия (фракция $0,5$ — $0,25\text{ мм}$), а затем уже концентрируют примеси фторидов в ловушке с порапаком Q [40]. Форколонка почти на 100% задерживает примеси агрессивных F_2 и HF , но не поглощает низкие концентрации SF_4 ($0,1$ — $1,0\text{ мг}/\text{м}^3$). Поглощение тетрафторида серы форколонкой менее 0,4% [32]. Хроматограмма смеси фторидов серы, образующихся в воздухе литейного цеха в процессе плавки в атмосфере

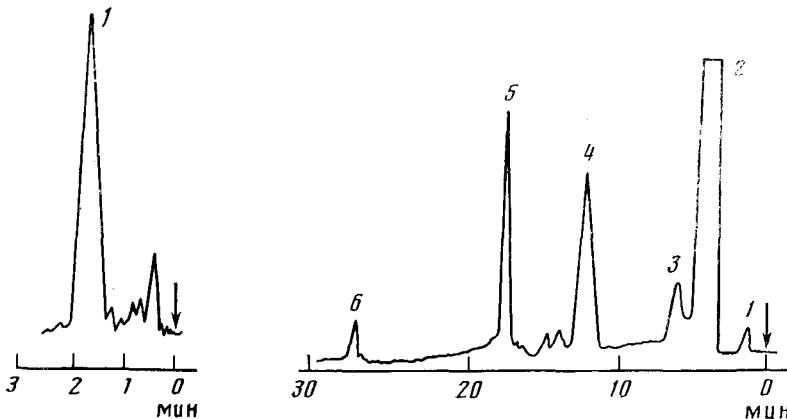


Рис. 5

Рис. 6

Рис. 5. Реакционно-хроматографическое определение NO_2 в отработавших газах дизельного двигателя после превращения NO_2 в нитробензол [33] (стеклянная колонка ($1,5\text{ м} \times 4\text{ мм}$) с 15% апиезона L на хроматоне N; детектор по захвату электронов; температура колонки 120°C ; детектора 275°C): 1 — нитробензол; концентрация NO_2 в воздухе $8\text{ мг}/\text{м}^3$

Рис. 6. Хроматограмма гексафторида серы и примесей ее изых фторидов на колонке из нержавеющей стали ($3\text{ м} \times 4\text{ мм}$) с порапаком Q при 50°C после РСМ-удаления из смеси F_2 и HF [32]: 1 — тетрафторид углерода; 2 — гексафторид серы; 3 — монофторид серы; 4 — тетрафторид серы; 5 — сульфурилфторид; 6 — тионилфторид

гексафторида серы, представлена на рис. 6. Применение РСМ-концентрирования примесей фторидов позволяет определять малые примеси SF_4 (предел обнаружения равен $0,05\text{ мкг}$) при относительном стандартном отклонении $0,22$ [32, 40].

г) Углеводороды

Выявить причину изменения состава анализируемых загрязнений воздуха при определении органических соединений (химическое взаимодействие с сорбентом, соадсорбция, реакции полимеризации и др.) существенно труднее, чем при определении реакционноспособных неорганических газов, где чаще превалирует химическое взаимодействие [3, 40]. При исследовании процессов сорбции (концентрирования) примесей органических соединений на твердых сорбентах с хорошо развитой поверхностью такие изменения лучше всего проявляются в процессе термодесорбции пробы с сорбента, когда сконцентрированные примеси подвергаются реакциям термодеструкции и изомеризации [3, 7, 31]. Это обстоятельство становится очевидным при рассмотрении РСМ-концентрирования примесей алканов C_5 — C_7 , изопентана и гексена-1 в ловушке с активным углем БАУ (табл. 3).

Как видно из табл. 3, процедура РСМ-концентрирования позволяет получить значительно более точные значения содержаний изопентана, чем в условиях традиционного концентрирования примесей углеводородов на угле с последующей термодесорбцией. Это обстоятельство можно объяснить реакцией изомеризации примесей *n*-пентана, изопентана и гексена-1 при температуре термодесорбции (200°C), в результате которой образуются *cis*-бутен-2 и *cis*-пентен-2 [7].

Таблица 3

Реакционно-сорбционное концентрирование * изопентана в присутствии низкокипящих углеводородов ** [36]

c_0	ГХ		ГХ-PCM	
	S	$c \pm \delta$	S	$c \pm \delta$
52	26	70 \pm 27	12	55 \pm 13
64	34	82 \pm 36	15	70 \pm 16
80	38	93 \pm 40	20	75 \pm 21
91	40	110 \pm 42	22	88 \pm 23
102	56	120 \pm 59	25	104 \pm 26

Обозначения: n — число параллельных определений ($n=6$); c_0 — исходная концентрация изопентана, $\text{мг}/\text{м}^3$; c — среднее арифметическое значение концентрации изопентана для n параллельных определений, найденное в присутствии примесей других углеводородов, $\text{мг}/\text{м}^3$; S — стандартное отклонение, $\text{мг}/\text{м}^3$; $c \pm \delta$ — доверительный интервал величины c , $\text{мг}/\text{м}^3$; δ — точность прямого измерения величины c (для малого числа измерений $\delta = tS/n^{1/2}$, где t — критерий Стьюдента).

* Форковонка с молекулярными ситами 5А поглощает углеводороды нормального строения.

** Приведены значения S и $c \pm \delta$ (доверительная вероятность $P=95\%$), полученные традиционным газохроматографическим методом (ГХ) и с применением PCM-концентрирования (ГХ-PCM).

4. Уменьшение влияния соадсорбции примесей

Чаще всего состав концентрируемой пробы органических загрязнений искажается за счет явления соадсорбции примесей в ловушке-концентраторе с сорбентом [3, 7, 41]. Этот процесс, влияющий на правильность анализа, происходит неизменно при извлечении из воздуха компонентов любых смесей вредных веществ [3].

Для объяснения природы и механизма соадсорбции и ее влияния на параметры процесса сорбции (концентрирования) примесей на сорбентах следует рассмотреть поведение примесей загрязнений в сорбционно-десорбционной системе.

a) Динамика сорбции

В концентраторе с сорбентом анализируемые примеси подвергаются фронтальному обогащению. При этом их концентрация в газе обычно резко уменьшается по мере прохождения воздуха через слой сорбента. Окончанием работы реактора (его «отработки») считается момент появления исследуемого вещества (веществ) за слоем сорбента, так называемый «проскок»². Распределение примесей в слое сорбента происходит в соответствии с их изотермой адсорбции [42].

Максимальное время работы ловушки с сорбентом (время до проскока) τ можно определить по уравнению Шилова [42, 43]:

$$\tau = KL - \tau_0 \quad (3)$$

где K — коэффициент защитного действия слоя, L — длина слоя сорбента, τ_0 — потеря времени защитного действия слоя. Коэффициент защитного действия слоя определяется выражением

$$K = a_0 / \omega c_0 \quad (4)$$

где a_0 — равновесная статическая активность, ω — скорость потока, c_0 — исходная концентрация примесей в воздухе.

Уравнение Шилова может быть представлено также в следующем виде (уравнение Мекленбурга):

$$\tau = K(L - h) \quad (5)$$

Предполагается, что полностью насыщается лишь слой адсорбента длиной $L - h$, в то время как слой длиной h остается ненасыщенным. Графическое представление об этом слое дает рис. 7. Длина ненасыщенного, или неиспользованного слоя h определяется по отрезку, отсекаемому продолжением прямой B (прерывистая линия) на оси абсцисс [43].

² В аналитической практике «проскок» определяют как появление за слоем сорбента анализируемых примесей, концентрация которых составляет 5 или 10% от исходной концентрации вредных веществ [5, 41].

Сопоставляя уравнения Шилова и Мекленбурга (3) и (5), можно найти связь между потерей времени защитного действия τ_0 и длиной неиспользованного слоя сорбента h :

$$\tau_0 = Kh \quad (6)$$

В процессе РСМ-концентрирования в форколонке происходит удаление (поглощение) всех (или большинства) сопутствующих примесей, что влечет за собой изменение динамики сорбции целевых компонентов проблемы в ловушке с сорбентом. Как следует из уравнения (6) и рис. 7, умень-

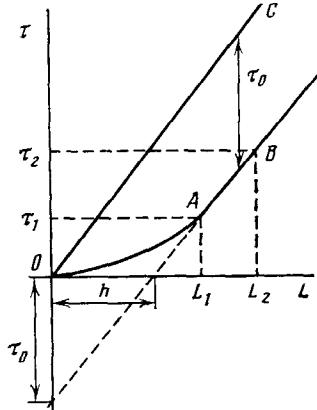


Рис. 7

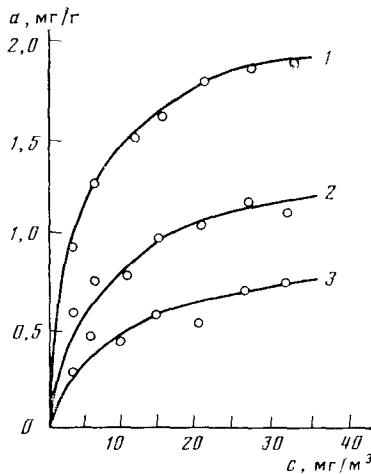


Рис. 8

Рис. 7. Зависимость продолжительности сорбции τ от длины слоя сорбента L [43]: прямая ОС — теоретическая зависимость времени поглощения от длины слоя поглотителя при бесконечно большой скорости сорбции; кривая OAB — фактическая зависимость времени поглощения от длины слоя поглотителя

Рис. 8. Влияние соадсорбции сопутствующих примесей (пропилена, метанола, ацетона, ацетальдегида, тетрахлорэтилена) на эффективность сорбции винилхлорида активным углем [50]: a — количество винилхлорида, адсорбированное углем, c — концентрация примесей, 1 — винилхлорид (изотерма адсорбции), 2 — винилхлорид+примеси (1:1), 3 — винилхлорид+примеси (1:8)

шение h приводит к снижению τ_0 . Поэтому расположенный после форколонки концентратор с сорбентом работает более эффективно, и его сорбционная емкость по целевым компонентам возрастает.

б) Динамика соадсорбции

Процессы адсорбции примесей в ловушке с сорбентом и влияние сорбции сопутствующих примесей на адсорбцию целевых компонентов можно представить в виде нескольких уравнений, аналогичных уравнению изотермы адсорбции Лэнгмюра [3, 42].

В случае одновременной адсорбции целевого компонента (концентрация которого в воздухе обозначена c_1) и сопутствующих ему примесей (концентрация c_i) адсорбцию целевого компонента можно выразить следующим уравнением [36]:

$$a_1 = b_1 c_1 N / \left[1 + \sum_{i=1}^m \frac{b_i c_i}{K_i} \right] \quad (7)$$

где m — число примесей, N — максимально возможное число активных центров на единицу площади адсорбента, K_i — удельное заполнение активного центра сорбента веществом; b_i — коэффициент адсорбции. Уравнение (7) можно записать также следующим образом:

$$a_1 = b_1 c_1 N / \left[1 + \frac{b_1 c_1}{K_1} + \sum_{i=2}^m \frac{b_i c_i}{K_i} \right] \quad (8)$$

В этом уравнении член $\sum_{i=2}^m b_i c_i / K_i$, определяющий соадсорбцию при-

месей, существенно уменьшает величину адсорбции основного вещества, ухудшая его концентрирование и мешая получению представительной пробы. Это приводит к систематическим погрешностям определения микропримесей вредных веществ в воздухе, преодолеть которые в обычном варианте анализа примесей практически нельзя [3, 36]. Использование форколонки позволяет значительно повысить эффективность концентрирования примесей целевого компонента, относительная концентрация которого в процессе РСМ-концентрирования возрастает в существенно большей степени, чем в обычном варианте концентрирования на сорбентах. Это обстоятельство создает предпосылки для увеличения степени обогащения пробы, снижения предела обнаружения целевых компонентов (при прочих равных условиях анализа) и для получения представительной пробы загрязнений воздуха [3, 36, 49].

в) Уменьшение соадсорбции

Влияние соадсорбции может быть настолько сильным, что потери целевых компонентов при концентрировании примесей могут составлять 20—50%, что в 7—8 раз больше потерь за счет неполной десорбции примесей из сорбента при извлечении из воздуха индивидуальных соединений [3]. Примером может служить обычный вариант концентрирования из воздуха малых количеств винилхлорида в присутствии сопутствующих ему в реальных условиях примесей хлорсодержащих углеводородов (суммарная концентрация 110 мг/м³). При концентрации винилхлорида 10 мг/м³ при температуре 20°C и скорости прокачивания воздуха 0,4 л/мин проскок наступает через 40 мин, а в присутствии примесей время до проскока сокращается до 24 мин. Соответственно меняются и потери винилхлорида при концентрировании — от 6,2% при концентрировании одного винилхлорида до 44% при концентрировании винилхлорида в присутствии примесей хлорсодержащих углеводородов [49].

Соадсорбция примесей других органических соединений, которые часто сопутствуют винилхлориду в воздухе рабочей зоны при переработке полимеров на основе поливинилхлорида [3, 50, 51], может еще в большей степени уменьшать полноту поглощения примесей мономера адсорбентом, чем галогенидные соединения (рис. 8).

Применение форколонки во всех перечисленных выше случаях дает положительный эффект, увеличивая время (объем) до проскока целевых компонентов пробы, повышая сорбционную емкость концентратора с сорбентом и способствуя снижению предела обнаружения примесей. Это может быть проиллюстрировано экспериментальными данными на примере сорбции и РСМ-концентрирования в ловушке с активным углем примесей органических соединений различной природы (табл. 4—6).

Следствием увеличения объема до проскока исследованных веществ явились соответственное повышение (в 2—3 раза) сорбционной емкости сорбента по целевым компонентам (табл. 5). Эффективность сорбции в системе концентратор с углем БАУ — форколонка сравнивалась с аналогичными данными, рассчитанными по результатам сорбции для индивидуальных соединений на этом адсорбенте из литературных данных [3, 5, 7, 13, 44—48]. Сорбционная емкость рассчитывалась по результатам хроматографирования исследуемых смесей с учетом момента проскока или определялась прямым методом — взвешиванием трубки с углем до начала пропускания пробы воздуха и после наступления проскока.

Как видно из табл. 4 и 5, удаление форколонкой сопутствующих примесей (характеристики сорбции рассчитывались для каждого из приведенных в таблицах соединений в предположении, что все остальные соединения — сопутствующие примеси) позволяет избежать соадсорбции

Таблица 4

Изменение объемов до проскока * при использовании РСМ-концентрирования примесей на активном угле [3, 36]

Соединение	<i>c</i> , мг/м ³	ПДК, мг/м ³	<i>V</i> _{оп} , л/100 мг угля		
			без форколонки	с форколонкой	по данным [44–48]**
Бензол	100	5	30	53	42
Толуол	50	50	12	20	23,4
Гексан	100	100	14	35	33
Этилметилкетон	160	200	3	8,8	8,2
Этанол	1000	1000	4,5	11	3–25
Тетрахлорэтилен	160	10	8	24	33,2
Триэтиламин	160	10	4	8	6,6
Дипропилсульфид	190	50	12	20	22

* Объем до проскока *V*_{оп} определялся для индивидуальных веществ в присутствии сопутствующих примесей.

** Используемые в таблице величины *V*_{оп} были выбраны из опубликованных в литературе [44–48] данных с соблюдением требований близости условий эксперимента, при которых получены все данные таблицы [36].

Таблица 5

Сорбционная емкость концентрационной трубки с активным углем БАУ при улавливании из воздуха паров органических соединений [36, 49, 51]

Соединение	Сорбционная емкость, мг/г сорбента		
	без форколонки	с форколонкой	по данным [7, 13, 45–48]
Бензол	30	53	60
Толуол	80	210	280
Гексан	18	35	42
Этилметилкетон	36	75	90
Этанол	15	35	42
Тетрахлорэтилен	26	78	100
Триэтиламин	20	38	35,5
Дипропилсульфид	64	170	156

и повысить эффективность улавливания целевых компонентов. Несколько большая емкость сорбента по литературным данным объясняется тем, что приведенные там значения вычислены для чистых индивидуальных веществ, в то время как при использовании форколонки происходит не совсем полное удаление сопутствующих примесей. Это влияет на остаточную сорбцию (соадсорбцию), вызывая некоторое уменьшение величины сорбции целевых компонентов (примерно на 15–25%).

Следствием более эффективной сорбции примесей целевых компонентов при РСМ-концентрировании является повышение чувствительности определения. Как видно из табл. 6, реакционно-сорбционное концентрирование позволяет снизить предел обнаружения примесей основных классов органических соединений в ~2–3 раза.

Важным результатом использования РСМ, связанным с устранением соадсорбции примесей, является улучшение практически всех метрологических характеристик метода. Это можно проиллюстрировать данными табл. 7, в которой приведены результаты определения малых примесей винилхлорида. Сравнение результатов определения этого газа двумя различными методами (газовая хроматография и газовая хроматография + РСМ) позволяет отдать предпочтение второму из них (табл. 7).

5. Улучшение хроматографического разделения

Немаловажным аспектом использования РСМ является улучшение хроматографического разделения примесей. Поглощение в форколонке сопутствующих примесей увеличивает эффективность отделения целевых компонентов от других соединений пробы. Помимо возможности полу-

Таблица 6

Чувствительность определения (α) примесей токсичных веществ
[3, 36, 49, 51]

Соединение	Чувствительность определения *, мг/м ³	
	α_1	α_2
Ароматические углеводороды	0,10	0,03
Парафиновые углеводороды	0,10	0,06
Галогенуглеводороды	0,50	0,25
Кислородсодержащие органические вещества	0,80	0,40
Органические соединения серы	0,60	0,40
Ароматические амины	0,20	0,10

* Здесь α_1 и α_2 — средние значения пределов обнаружения в обычном варианте хроматографического анализа с помощью ПИД и при РСМ-анализе соответственно.

Таблица 7

Правильность результатов анализа при определении винилхлорида * [52]

ГХ			ГХ—РСМ		
S	S_r	$c \pm \delta$	S	S_r	$c \pm \delta$
0,28	0,40	$0,70 \pm 0,20$	0,17	0,18	$0,98 \pm 0,12$
0,16	0,36	$0,44 \pm 0,12$	0,56	0,14	$0,56 \pm 0,10$
0,05	0,45	$0,11 \pm 0,04$	0,03	0,30	$0,10 \pm 0,02$

Обозначения: m — величина пробы, мкл; S_r — относительное стандартное отклонение; остальные обозначения — см. табл. 3.

* Проверка проведена путем сопоставления результатов, полученных с помощью РСМ, с результатами, полученными в обычном варианте газовой хроматографии (при $n=10$ и $P=95\%$, $m=10$ мкл).

ния более надежной информации о составе анализируемых соединений этот прием позволяет повысить точность определения целевых компонентов [3, 34, 36].

Примером может служить прямое (без предварительного концентрирования примесей) газохроматографическое определение малых количеств СО — одного из главных загрязнителей воздуха рабочей зоны [35]. Поглощение мешающих определению СО легких углеводородов C_1-C_8 , O_2 , N_2 , CO_2 и паров H_2O в форколонке с аскаритом, молекулярными ситами 13X и активным углем при 0°С позволяет добиться хорошего отделения СО от CH_4 и других примесей на аналитической колонке с цеолитом 5A и повысить точность определения концентрации СО. Для концентраций СО в интервале 20—50 мг/м³ применение РСМ дает возможность снизить погрешность определения с 18—20% до 12%. Для аналогичной цели пригодна форколонка, содержащая слой хромосорба W, импрегнированного 0,1 М раствором $SnCl_2$ (для поглощения H_2S), и слой активного угля (210 мг) — для адсорбции способных к окислению углеводородов [53]. Для фракционирования смеси реакционноспособных газов при определении в воздухе SO_2 мешающие определению оксиды азота поглощают в абсорбере с 0,6%-ным раствором сульфаминовой кислоты, а H_2S — с форколонке с водным раствором $Pb(CH_3COO)_2$ [54].

Различные варианты РСМ-концентрирования применяли для улучшения хроматографического разделения примесей углеводородов [49], галогенуглеводородов и кислородсодержащих органических соединений [36], а также реакционноспособных неорганических газов [34] и различных неорганических соединений [40]. Для снижения погрешности определения малых концентраций аэрозоля гидразина и несимметричного диметилгидразина в процессе извлечения этих примесей из воздуха ме-

шающие анализу примеси этилацетата, 2-фуральдегида и их производных предварительно удаляли из смеси, пропуская ее через форколонку [55].

6. Удаление влаги

Одним из важных условий предотвращения потерь анализируемых примесей загрязнений воздуха, связанных с соадсорбцией, является удаление влаги в процессе извлечения примесей из воздуха [3, 21, 34]. Эта задача имеет несколько различных решений [34, 40], наилучшим из которых является применение реакционно-сорбционных систем [30, 31]. Применение РСМ-концентрирования, предполагающего удаление H_2O в форколонках с цеолитами, не затрагивает другие соединения пробы и не искажает состав пробы [3].

При автоматическом определении ультрамикроконцентраций СО в тропосфере с помощью Не-ионизационного детектора, для отделения основной массы мешающих примесей (H_2 , O_2 , N_2 , CO_2 и H_2O) перед аналитической колонкой помещают дополнительную короткую колонку с цеолитом 5А, которая периодически регенерируется [56]. Другой вариант РСМ основан на использовании короткой колонки (7 см×4 мм) с цеолитом 3А, активированным в течение нескольких часов в токе сухого азота при 300°С [57]. За исключением CH_3OH , такая форколонка энергично задерживает H_2O , но не сорбирует примесей органических соединений. Поэтому молекулярные сита 3А можно считать идеальным осушителем при определении микропримесей токсичных веществ в воздухе [3, 34, 34, 57].

IV. ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПРИМЕСЕЙ В МЕТОДЕ РЕАКЦИОННО-СОРБЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

Главной проблемой аналитической химии загрязнений воздуха является проблема достоверной идентификации примесей вредных веществ в сложных композициях загрязнений воздуха [3, 30]. Традиционная схема газохроматографического анализа загрязненного воздуха предполагает поглощение всех присутствующих в воздухе химических соединений на твердые сорбенты, экстракцию сконцентрированных примесей растворителем и газохроматографическое разделение и идентификацию компонентов пробы [2, 3]. При этом на хроматограмме фиксируются все без исключения соединения, извлеченные из воздуха. Это обстоятельство сильно затрудняет идентификацию примесей, так как в общем случае приходится иметь дело со смесями загрязнений, относящимися к соединениям различных классов [4, 5–7].

Трудности получения достоверной информации о составе сложных композиций вредных веществ органической природы³ обусловлены незначительными различиями в величинах характеристик удерживания примесей (например, индексов Ковача) [3, 30]. Использование своеобразного «химического фильтра» (каким является РСМ), предполагающего последовательное удаление из анализируемой смеси определенных классов химических соединений, существенно облегчает хроматографическую идентификацию загрязнений и делает ее более достоверной [3].

1. Определение углеводородов

Наиболее простой аналитической задачей, которую можно решить с помощью РСМ-концентрирования, является определение примесей токсичных углеводородов в любых сложных композициях загрязнений воздуха [31]. Это связано с тем, что углеводороды — наиболее инертные органические соединения, и сопутствующие им примеси веществ с различными функциональными группами можно удалить из анализируемого воздуха с помощью форколонки с сильным восстановителем типа литий-алюминийгидрида, не затрагивая самих углеводородов [3, 31, 58].

³ Неорганические соединения в общем случае больше различаются по свойствам, и для их идентификации достаточно, например, использовать селективные детекторы [3].

Для этой цели эффективна форколонка, содержащая фосфорную кислоту, Версамид 900, литийалюминийгидрид и ацетат свинца [59]. Такой реактор хорошо поглощает примеси практически всех органических соединений, за исключением углеводородов. Этую методику успешно применяют для идентификации и количественного газохроматографического определения примесей углеводородов в атмосфере в воздухе рабочей зоны промышленных предприятий (газовыделения из каучуков, резин и полимерных материалов, пары растворителей, продукты термодеструкции и др.) [3, 30].

Для селективного поглощения реакционноспособных органических примесей из воздуха при изучении атмосферных фотохимических реакций в работе [60] применяли форколонку с хромосорбом Р, пропитанным раствором хромового ангидрида в концентрированной серной кислоте. При температуре 72—77°С с помощью такого реактора из анализируемого воздуха выделяют и надежно идентифицируют реакционноспособные непредельные углеводороды, участвующие в образовании фотохимического «смога» и губительно влияющие на многие виды растений [30].

Для газохроматографической идентификации высокотоксичного стирола авторы работы [61] продували воздух через стеклянную форколонку (6—16 см×4 мм), пропускающую в ловушку с тенаксом ГС лишь искомое соединение. При этом эфиры поглощались в форколонке с 10% NaOH на шималите, а карбонилсодержащие соединения — в реакторе с 2%-ным раствором 2,4-динитрофенилгидразина, нанесенным на стеклянные шарики. Стирол проходил через эти форколонки без изменения, и после концентрирования на пористом полимерном сорбенте его содержание определяли на хроматографе с пламенно-ионизационным детектором.

Оригинальный метод предварительного разделения сложной смеси продуктов окисления бензинов предложен в работе [62]. С помощью форколонки, содержащей комплексное соединение европия с *n*-ди-(4,4,5,5,6,6,6-гентафтот-1,3-гександионил)-бензолом, возможно избирательное поглощение нуклеофильных соединений (альдегиды, кетоны, спирты, простые и сложные эфиры и др.), которые этим способом еще до хроматографического разделения компонентов пробы надежно отделяют от алканов, алkenов, ароматических и хлорсодержащих углеводородов. Хроматограммы этих смесей после разделения на капиллярной колонке длиной 30 м с силиконом SE-54 представлены на рис. 9. При этом в форколонке происходит образование нелетучих производных нуклеофильных соединений с полимерным комплексом РЗЭ типа *bis*-(β -дикетонатов). Таких примеров пока немного, но координационные соединения открывают большие возможности для использования при анализа загрязнений воздуха эффективных приемов отделения и предварительного концентрирования примесей токсичных соединений различной химической природы [63].

Набор форколонок-реакторов, некоторые из которых перечислены в табл. 8, позволяет проводить надежное групповое и индивидуальное газохроматографическое определение углеводородов в сложных смесях загрязнений воздуха, содержащих как чисто углеводородные композиции, так и смеси углеводородов с органических и неорганических соединений с функциональными группами. После отделения от углеводородов мешающих их идентификации примесей использование обычных приемов качественного хроматографического анализа (например, применение индексов удерживания) позволяет добиться очень высокой достоверности результатов, сравнимой с достоверностью хромато-масс-спектрального анализа [3, 30, 31, 68].

2. Определение кислородсодержащих органических соединений

Реактор с нитратом серебра, фосфорной кислотой, Версамилом 900 и ацетатом свинца [69], предназначенный для выделения из смеси загрязнений воздуха кислородсодержащих органических соединений, не

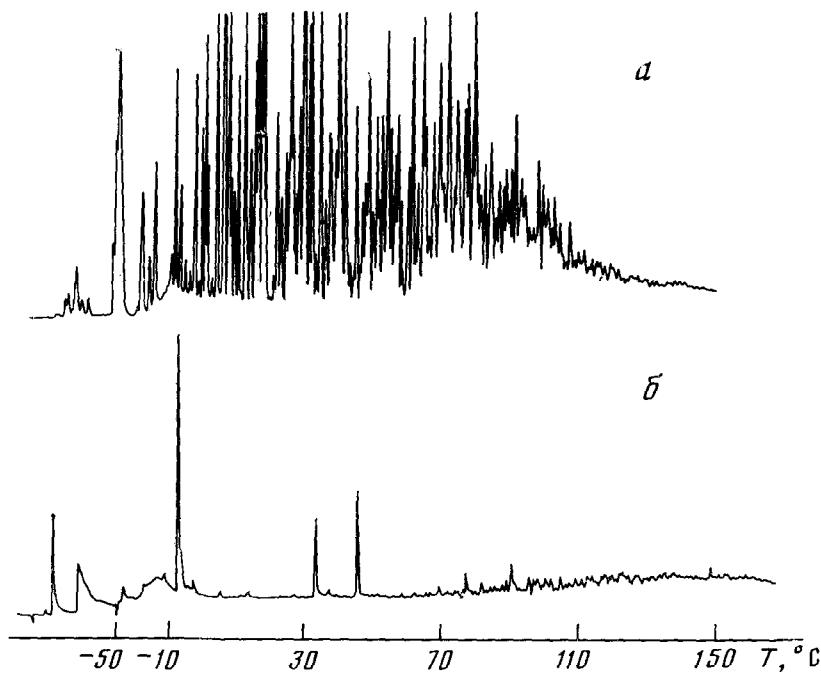


Рис. 9. Хроматограммы неудерживаемых (а) и удерживаемых (б) форколонкой соединений, полученные при анализе паров бензина, подвергнутого термоокислительному крекингу [62].

так надежен, как форколонка для выделения углеводородов. Через реактор проходят вместе с соединениями кислорода *n*-парафиновые и нафтеновые углеводороды. Для устранения их мешающего влияния последующий газохроматографический анализ сконцентрированных в ловушке веществ проводят на суперполярной неподвижной жидкой фазе (НЖФ) типа 1,2,3-*трис*(цианэтокси)пропана, что позволяет отделить парафинонафтеновую фракцию от полярных производных углеводородов. При этом на колонке с 15% и 30% такой НЖФ метanol выходит после *n*-декана и тридекана соответственно.

Подобный метод вычитания-выделения, в котором на первой стадии происходит отделение кислородсодержащих веществ от неполярных углеводородов, а на второй — газохроматографический анализ выделенных соединений, отличается высокой селективностью, складывающейся из селективности форколонки и аналитической колонки. Этот прием использовали для идентификации и надежного определения микропримесей токсичного метанола и других спиртов в продуктах испарения бензинометанольного топлива [70], при определении в воздухе примесей летучих соединений различных растворителей [30, 31] и при анализе сложных смесей органических соединений, загрязняющих воздух при переработке полимерных материалов [3, 36, 68].

При определении CH_3OH в отработавших газах автомобильных двигателей [3, 36], когда в воздухе кабины водителя кроме метанола присутствуют альдегиды, для надежной идентификации CH_3OH с помощью РСМ использовался реактор с NaHSO_3 на хроматоне N [36]. Задерживая низкомолекулярные альдегиды, такая форколонка пропускает в ловушку с сорбентом метанол и углеводороды, которые разделяли далее на колонке с 0,2% ПЭГ 1500 на графитированной саже и однозначно идентифицировали с использованием характеристик удерживания примесей [3]. Действие форколонки основано на взаимодействии альдегидов с бисульфитом натрия с образованием замещенного сульфоната натрия по уравнению:

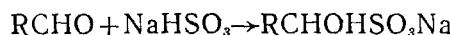


Таблица 8

Определение примесей углеводородов с помощью РСМ-анализа [30, 31, 64—67]

Целевые компоненты	Сорбент в форколонке	Сорбируемые примеси
Ароматические углеводороды	молекулярные сита 5А	<i>n</i> -парафины, <i>n</i> -олефины, <i>n</i> -актилены
Парафиновые, нафтеновые и олефиновые углеводороды	поливинилхлорид	ароматические углеводороды
Парафиновые, нафтеновые, олефиновые и ароматические углеводороды	малеиновый ангидрид *	диены
Парафиновые, нафтеновые и ароматические углеводороды	смесь (1:1) $Hg(ClO_4)_2$ и $HClO_4$ * или смесь 20% $HgSO_4$ и 20% H_2SO_4 *	алкены, алкины
<i>n</i> -Парафины, циклопарафины	концентрированная H_2SO_4 * или смесь 4% $AgNO_3$ с 95% H_2SO_4	ароматические углеводороды, олефины, ацетилены
Сумма углеводородов	молекулярные сита 10Х	ароматические углеводороды

* На диатомитовом носителе.

Таблица 9

РСМ-концентрирование и идентификация примесей кислородсодержащих органических соединений [2, 30, 64—67]

Целевые компоненты	Сорбент в форколонке	Сорбируемые примеси
Кислородсодержащие соединения	$AgNO_3$, H_3PO_4 , Версамид 900 и $Pb(CH_3COO)_2$	все органические вещества, кроме парафинов и нафтенов
Кислородсодержащие соединения	Версамид 900, $AgNO_3$	галогенуглеводороды
Кислородсодержащие соединения	Поливинилхлорид, $AgNO_3$, Версамид 900	галогенуглеводороды, алкилбензолы, олефины, ацетилены
Альдегиды, кетоны	H_3BO_3	первичные и вторичные спирты
Спирты	2,4-динитрофенилгидразин	альдегиды, кетоны
Кетоны	<i>o</i> -диазизидин, цеолит 5А	альдегиды
Эфиры	молекулярные сита 5А	карбоновые кислоты
Низшие карбоновые кислоты	бензидин	альдегиды, кетоны
Альдегиды, кетоны, эфиры	KOH	карбоновые кислоты

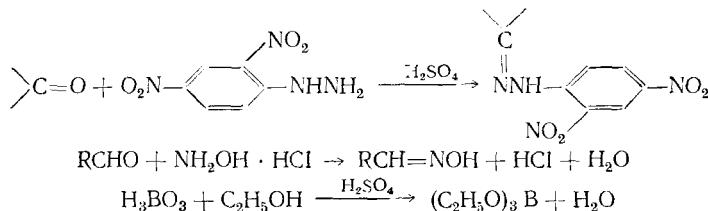
В более простых случаях, когда анализируемый воздух содержит не все возможные загрязнения, а лишь соединения определенных классов (например, только углеводороды, только галогенуглеводороды, только спирты и альдегиды и т. п.), задача идентификации примесей значительно упрощается (табл. 9).

Успешно применяют РСМ-концентрирование и при решении некоторых более простых задач в химии загрязнений воздуха, например, для селективного и надежного определения примесей фенолов или карбонильных соединений на фоне галогенуглеводородов, углеводородов или эфиров [31]. Простым и эффективным способом, например, с помощью форколонки с K_2CO_3 [71] или с хромосорбом Р, импрегнированным Na_2CO_3 [72], можно идентифицировать в воздухе органические и неорганические кислоты. Аналогичный прием определения следовых количеств низших жирных кислот C_2 — C_5 состоит в использовании предварительного реактора с 2% $NaOH$ на стеклянных шариках [73]. После отделе-

ния полярных кислот от других соединений пробы их концентрируют на силикагеле, десорбируют водой и затем анализируют на хроматографе с пламенно-ионизационным детектором.

Для быстрого определения низших алифатических карбонильных соединений в отходящих газах заводов авторы работы [74] использовали форколонку (6 см × 5 мм) со стеклянными шариками, покрытыми смесью 0,05 г 2,4-динитрофенилгидразина и 0,1 мл H_3PO_4 . После отделения сопутствующих примесей в таком реакторе карбонильные соединения задерживались в ловушке с 25% 1,2,3-три(цианэтокси)пропана на шималите, охлаждаемой жидким аргоном до $-186^\circ C$. Затем нагревали концентратор до $120^\circ C$, десорбировали пробу в хроматографическую колонку длиной 1,5 м с 5% той же НЖФ на карбопаке В и анализировали токсичные примеси при $70^\circ C$ с применением пламенно-ионизационного детектора. Эти же авторы [75] для надежного определения в воздухе микропримесей фенолов и жирных кислот применяли форколонку (7 см × 4 мм) с 20% KOH на стеклянных шариках (0,6–0,25 мм). О присутствии в пробе искомых соединений они судили по разнице в хроматограммах, полученных с применением форколонки и без нее, когда пробу отбирали просто в ловушку с тенаксом GC. После десорбции обогащенной пробы смесь анализировали на стеклянной колонке (1,75 м × 3 мм) с 0,1% SP-1000 на карбопаке С при 205 – $220^\circ C$ с применением пламенно-ионизационного детектора.

Интересной задачей, решаемой с помощью РСМ [36], является определение примесей этанола в выдыхаемом воздухе. Для дифференцирования мешающих определению альдегидов (особенно ацетальдегида) и кетонов хорошим приемом является использование нескольких дохроматографических реакторов (H_3BO_3 ; *o*-дианизидин; 2,4-динитрофенилгидразин; бензидин или гидроксиламин), перечисленных в табл. 11. Применение форколонок с различными комбинациями этих реагентов позволяет последовательно удалять из анализируемой смеси кетоны, альдегиды и спирты в соответствии с реакциями, протекающими по уравнениям [76]:



Эти методы позволяют надежно идентифицировать указанные соединения в сложной смеси летучих веществ выдыхаемого воздуха.

3. Определение хлорпроизводных углеводородов

Для газохроматографического определения хлорорганических соединений, многие из которых обладают выраженной канцерогенной активностью, применение РСМ-анализа дает хорошие результаты, так как позволяет надежно обнаружить микропримеси этих токсичных соединений (например, винилхлорида) на фоне значительно менее опасных сопутствующих примесей углеводородов, кислородсодержащих соединений и др. [30].

Для отделения винилхлорида от часто сопутствующих и мешающих его определению примесей ацетальдегида применяют форколонку с бисульфитом натрия, образующим комплекс с целевым соединением [76, 77]. Примеси легких углеводородов и кислородсодержащих соединений эффективно отделяли на форколонке с цеолитом 5А и концентрированной серной кислотой на стекловолокне [78]. Анализ винилхлорида на уровне предельно допустимой концентрации ($0,1 \text{ мг}/\text{м}^3$) проводили на колонке с 0,2% карбовакса 1500 на графитированной саже или полисорбе-1 при $50^\circ C$ на хроматографе с пламенно-ионизационным детектором.

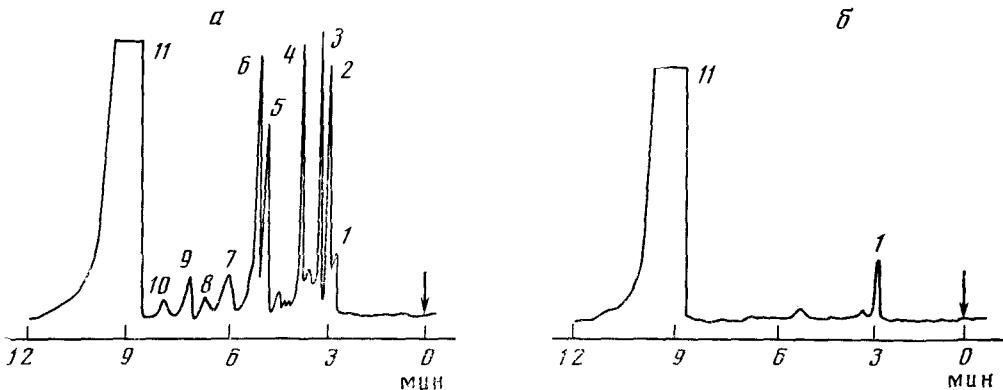


Рис. 10. Идентификация винилхлорида в сложной смеси легколетучих соединений, выделяющихся в воздухе при нагревании искусственной кожи: *а* — без применения форколонки; *б* — после форколонки с цеолитом 5А и серной кислотой [78]: 1 — винилхлорид; хроматографические пики 2—10 не идентифицировались; 11 — толуол (растворитель)

Следует иметь в виду, что все процедуры (отбор проб на активный уголь; десорбция пробы хлорбензолом, хранение пробы и т. д.) следует проводить при температуре не выше 0° С во избежание потерь винилхлорида. Хроматограмма смеси винилхлорида и мешающих его определению примесей приведена на рис. 10.

Аналогичную форколонку применяли и для определения в воздухе примесей других хлорсодержащих углеводородов (три- и тетрахлорэтилена, хлорбензола и др.). После РСМ-концентрирования эти примеси легко идентифицировали с помощью стандартных хроматографических приемов [79].

При необходимости отделения галогенсодержащих углеводородов от соединений какого-то одного класса (углеводородов, соединений кислорода и др.) хорошие результаты дает использование форколонок, приведенных в табл. 10.

Использование молекулярных сил может приводить к адсорбции (до 8—12%) концентрируемых примесей на внешних гранях кристаллов цеолита, т. е. к дополнительной (неучитываемой) сорбции [31]. Это обстоятельство следует учитывать при интерпретации результатов идентификации примесей в случае использования цеолитов 5А, 10Х и 13Х в качестве насадок форколонок [3, 31, 64].

4. Определение серусодержащих органических соединений

Серусодержащие органические соединения, многие из которых являются сильными одорантами, встречаются в ряде нефтехимических производств и загрязняют воздух рабочей зоны на нефтеперегонных заводах [3].

Найдено, что РСМ-концентрирование является не менее эффективным приемом идентификации органических соединений серы, чем использование селективных к сере пламенно-фотометрического и фотоионизационного детекторов [3, 36]. Первый из них не дает значимого по величине сигнала на углеводороды, но реагирует на многие соединения с функциональными группами [80]. Второй, хотя и позволяет определять пикограммовые количества соединений серы [3, 40], дает почти такой же по величине сигнал на алкилбензолы и некоторые другие углеводороды [81].

В некоторых случаях практического газохроматографического анализа, особенно при необходимости дифференцирования тиоспиртов и тиоэфиров от углеводородов, хорошие результаты дает использование форколонок, перечисленных в табл. 11.

Таблица 10

Методы идентификации хлоруглеводородов с помощью РСМ [3, 64—67, 79]

Целевые компоненты	Сорбент в форколонке	Сорбируемые примеси
Хлоруглеводороды	молекулярные сита 5А, концентрированная H_2SO_4	О-содержащие органические соединения
Хлоруглеводороды	То же	углеводороды, О-содержащие органические соединения
Хлоруглеводороды	гидриды металлов	O-, N- и S-содержащие соединения
Винилхлорид, три- и тетрахлорэтилен	молекулярные сита 5А, H_2SO_4 , Версамид 900	углеводороды, Cl- и O-содержащие соединения

Таблица 11

РСМ-идентификация примесей сероорганических соединений [64—67]

Целевые компоненты	Сорбент в форколонке	Сорбируемые примеси
Меркаптаны	цеолит 4А	углеводороды C_1-C_3 , спирты C_1-C_3
Меркаптаны, сульфиды, тиофены	Версамид 900	алкилгалогениды, арилгалогениды
Меркаптаны	поливинилхлорид *	алкилбензолы, первичные спирты, амины
Диоксид серы	$NaHCO_3$	сульфиды, меркаптаны, сероводород

* При температуре 55—75° С.

Приемы РСМ-концентрирования примесей оказались эффективными при идентификации примесей серных веществ в воздухе, загрязненном парами бензина БР-2 [82] и уайт-спирита [30], в летучих компонентах резин на основе бутилкаучука [83] и при анализе воздуха рабочей зоны на предприятиях нефтехимии [36, 49]. Форколонка с $NaHCO_3$ дает возможность отделить микропримеси диоксида серы от сероводорода, меркаптанов, сульфидов и дисульфидов [84].

5. Определение азотсодержащих органических соединений

В этом случае РСМ-анализ наиболее затруднен, поскольку соединения азота обладают высокой реакционной способностью. Поэтому очень трудно подобрать химические реагенты и сорбенты, которые поглощали бы сопутствующие примеси (в том числе и инертные углеводороды) и не реагировали бы с соединениями азота (аминами, амидами, нитрилами, нитросоединениями, лактамами и др.) [3, 30, 31]. Так, реактор с молекулярными ситами 5А и Версамидом 900 задерживает лишь углеводороды, некоторые кислородсодержащие производные углеводородов и активные галогенидные соединения. Тем не менее даже при удалении с помощью этой форколонки 40—50% всех мешающих анализу примесей можно надеяться на значительное повышение достоверности последующей газохроматографической идентификации соединений азота [30, 36].

В некоторых случаях, например, перечисленных в табл. 12, применение РСМ-концентрирования дает вполне удовлетворительные результаты. Эти приемы использовали в аналитической практике при анализе загрязнений воздуха для идентификации и определения аминов в газовыделениях из резиновых изделий [36, 49] и при расшифровке состава летучих веществ, выделяющихся в воздух рабочей зоны при производстве полимеров и их переработке [3, 30, 36].

Форколонка со стекловатой или стеклянным фильтром, пропитанным N-[4-нитрофенил]метил]пропанамином, применялась для идентифика-

Таблица 12

PCM-идентификация азотсодержащих органических соединений [3, 30, 65]

Целевые компоненты	Сорбент в форколонке	Сорбируемые примеси
Амины	H_3BO_3	спирты, фенолы
Амины	2,4-динитрофенилгидразин	альдегиды, кетоны
Амины	оксид цинка	карбоновые кислоты, спирты, фенолы
Амины	KOH	карбоновые кислоты, феноны, крезолы, эфиры
Азотсодержащие соединения	Версамид 900, нитрат серебра	галогенсодержащие углеводороды

ции и количественного определения в воздухе следовых концентраций аминокарбонильных производных толуола [85].

Для определения в воздухе рабочей зоны промышленных предприятий примесей N-нитрозосоединений (образующихся из антикоррозионных добавок в композиции смазочно-охлаждающих жидкостей) используют метод предварительного удаления нитритов посредством ионного обмена и денитризирования при помощи иодида натрия или сульфаниламида [86]. Для корректной идентификации в воздухе микропримесей N-нитрозосоединений, исключающей мешающее влияние аминов (предшественников N-нитрозосоединений), при отборе проб применяют двухсекционный патрон с сульфаминовой кислотой для поглощения аминов в первой секции) и смесью сульфаминовой кислоты с силикатом магния во второй секции — для улавливания N-нитрозосоединений. После отбора содержимое второй секции десорбируют ацетоном и анализируют методом газовой хроматографии [87].

6. Определение неорганических соединений

Реакционно-сорбционное концентрирование успешно применяют и при определении в воздухе следовых количеств токсичных неорганических веществ [3, 21, 30, 34, 40]. Для определения закиси азота воздух предварительно освобождают от мешающих анализу примесей H_2O и CO_2 пропусканием пробы через форколонку с безводным $CaSO_4$, $Mg(ClO_4)_2$ и аскаритом [88]. Колонка с цеолитом 13X необратимо удерживает примеси NO_2 и N_2O , но на ней возможно разделение O_2 , N_2 и NO [33, 89]; это позволяет предварительно отделить реакционноспособные оксиды азота, раздельное определение которых всегда было трудной проблемой [21, 34, 40].

Для того, чтобы исключить взаимное влияние примесей неорганических газов, применяют тонковолокнистый фильтр из полистирола, содержащего хелатные соединения железа. Концентрация примесей NO_2 , NH_3 , H_2S и SO_2 в воздухе после пропускания его через такой фильтр со скоростью 0,1 л/мин уменьшается в ~50 раз по сравнению с исходной [90]. Для отделения очень реакционноспособного и склонного к полимеризации триоксида серы от одного из наиболее важных загрязнителей атмосферного воздуха — диоксида серы анализируемый воздух пропускают через абсорбер с 97%-ной [91] или 100%-ной [92] серной кислотой, эффективно поглащающей SO_3 . Влияние SO_2 , мешающего газохроматографическому определению микропримесей H_2S , можно исключить, если предварительно пропускать анализируемый воздух через трубку со стеклянными шариками, обработанными Na_2SO_3 . При последующем хроматографировании пробы на колонке с порапаком Q при 100—200°C удалось селективно определить примесь $10^{-7}\%$ сероводорода в воздухе над различными районами Атлантического океана [93].

* * *

Гибридный реакционно-сорбционный метод, основанный на совместном использовании химических методов вычитания и сорбционного концентрирования, позволяет существенно повысить надежность и воспроизводимость идентификации примесей в сложных композициях загрязнений воздуха. Применение РСМ значительно расширяет область использования газовой хроматографии при определении в воздухе (и в различных газовых средах) примесей органических и неорганических соединений. Несомненно перспективно также использование РСМ-концентрирования примесей при их определении в различных жидкостях (растворители, природные и сточные воды, рассолы, технологические воды и др.).

Метод РСМ универсален и может быть использован в комбинации с любым аналитическим методом (хроматографическим, спектральным, электрохимическим и др.). Применение РСМ улучшает практически все метрологические характеристики методов определения примесей (селективность, предел обнаружения, надежность, воспроизводимость и др.) и расширяет арсенал активных методов и приемов аналитической химии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Analytical Aspects of Environmental Chemistry (Chemical Analysis Series. v. 64)/Ed. by Natusch D. F. S., Hopke P. K. N. Y.: Wiley Intersci. Publ., 1983.
2. Grob R. L., Kaiser M. A. Environmental Problems Solving Using Gas and Liquid Chromatography. Amsterdam: Elsevier, 1982.
3. Другов Ю. С., Беликов А. Б., Дьякова Г. А., Тульчинский В. М. Методы анализа загрязнений воздуха. М.: Химия, 1984.
4. Исидоров В. А., Зенкевич И. Г. Хромато-масс-спектрометрическое определение следов органических веществ в атмосфере. Л.: Химия, 1982.
5. Chemical Hazards in Workplace (ASS Symp. Ser. 149)/Ed. by Choudhary G. Washington: Amer. Chem. Soc., 1981, p. 5, 155, 179.
6. Березкин В. Г. Химические методы в газовой хроматографии. М.: Химия, 1980.
7. Crisp S. Ann. Occup. Hyg., 1980, v. 23, p. 47.
8. Jennings W. G., Rapp A. Sample Preparation for Gas Chromatographic Analysis. Heidelberg.: Huthig Verlag, 1983.
9. Chemical Derivatization in Analytical Chemistry, v. 2. Separation and Continuous Flow Techniques/Ed. by Frei R. W., Laurence J. F. Modern Analytical Chemistry. N. Y.: Plenum Press, 1982.
10. Fox D. L. Anal. Chem., 1985, v. 57, p. 223R.
11. Melcher R. G., Langhorst M. L. Ibid., 1985, v. 57, p. 238R.
12. Другов Ю. С. Зав. лаборатория, 1982, т. 48, с. 3.
13. Bertsch W. Sampling of Organic Volatiles. Heidelberg: Huthig Verlag, 1983.
14. Кацер Р. В. кн.: Успехи хроматографии/Под ред. Чмутова К. В., Сакодынского К. И. М.: Наука, 1972, с. 193.
15. Kalab P. Coll. Czech. Chem. Commun., 1982, v. 47, p. 2491.
16. Hyver K. J., Parcher J. F. Anal. Chem., 1984, v. 56, p. 274.
17. Hertle W., Neumann M. G. J. Chromatogr., 1971, v. 60, p. 319.
18. Neumann M. G., Morales S. T. Ibid., 1972, v. 74, p. 332.
19. Trowell J. M. J. Chromatogr. Sci., 1971, v. 9, p. 253.
20. Lochmuller C. H., Ewalt M. W., Jensen E. C. Int. J. Environ. Anal. Chem., 1980, v. 8, p. 37.
21. Анваер Б. И., Другов Ю. С. Газовая хроматография неорганических веществ. М.: Химия, 1976.
22. Neher M. B., Jones P. W. Anal. Chem., 1977, v. 49, p. 512.
23. Rounbehler D. P., Relsch J. N., Coombe J. R., Fine D. H. Ibid., 1980, v. 52, p. 273.
24. Bunch J. E., Pellizzari E. D. J. Chromatogr., 1979, v. 186, p. 811.
25. Venema A., Kampstra M. Ibid., 1983, v. 269, p. 179.
26. Pellizzari E. D., Demian B., Krost K. J. Anal. Chem., 1984, v. 56, p. 793.
27. Pellizzari E. D., Krost K. J. Ibid., 1984, v. 56, p. 1813.
28. Evans P. R., Horstmann S. N. Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 1981, v. 42, p. 403.
29. Дубинин М. М., Николаев К. М., Петухова Г. А., Поляков Н. С. Изв. АН ССР. Сер. хим., 1984, с. 743.
30. Другов Ю. С., Березкин В. Г. Газохроматографический анализ загрязненного воздуха. М.: Химия, 1981.
31. Другов Ю. С., Горячев Н. С. Журн. аналит. химии, 1981, т. 36, с. 371.
32. Березкин В. Г., Другов Ю. С. Там же, 1984, т. 39, с. 1249.
33. Березкин В. Г., Другов Ю. С. Зав. лаборатория, 1985, т. 51, с. 16.
34. Другов Ю. С. Газохроматографический анализ неорганических газов. Тезисы докл. I Всесоюзн. конф. по анализу неорганических газов. Л.: Наука, 1983, с. 111.
35. Другов Ю. С., Муравьева Г. В. Зав. лаборатория, 1983, т. 49, с. 6.
36. Другов Ю. С. В сб.: Тезисы докл. V Всесоюзн. конф. по аналитической химии органических соединений. М.: Наука, 1984, с. 291.
37. Другов Ю. С., Яворовская С. Ф. В сб.: Газовая хроматография. М.: Изд. физ.-хим. ин-т им. Л. Я. Карпова, 1971, № 14, с. 65.

38. Другов Ю. С. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: НИИГТ из ПЗ АМН СССР, 1969.
39. Tesch J. W., Rehg W. R., Sievers R. E. *J. Chromatogr.*, 1976, v. 126, p. 743.
40. Другов Ю. С. Журн. аналит. химии, 1985, т. 40, с. 585.
41. Melcher R. G., Langer R. R., Kegel R. O. *Amer. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 1978, v. 39, p. 349.
42. Рачинский В. В. Введение в общую теорию динамики сорбции и хроматографии. М.: Наука, 1964.
43. Сергионова Е. Н. Промышленная адсорбция газов и паров. М.: Высшая школа, 1969.
44. Namiesnik J., Kozlowski E. *Z. anal. Chem.*, 1982, B. 311, S. 581.
45. Bertoni G., Bruner F., Liberti A., Perrino C. *J. Chromatogr.*, 1981, v. 203, p. 263.
46. Saalwaechler A. T. et al. *Amer. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 1977, v. 38, p. 476.
47. Pellizzari E. D., Bunch J. E., Berkley R. E., McRae J. *Anal. Letters*, 1976, v. 9, p. 45.
48. Ciccioli P. *J. Chromatogr.*, 1976, v. 126, p. 757.
49. Другов Ю. С. I Междунар. конф. стран СЭВ «Хроматографические методы и их применение в нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности». Тезисы докл. Братислава (ЧССР), 1982, с. 81.
50. Lande S. S. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 1979, v. 40, p. 96.
51. Fox D. L., Jeffries H. E. *Anal. Chem.*, 1983, v. 55, p. 233.
52. Другов Ю. С., Муравьева Г. В., Летуновская Г. А. В кн.: Тезисы докл. II Всесоюзн. конф. «Хроматографические процессы и автоматизация измерений» (Тарту, 1979). М.: НИИТЭХИМ, 1979, с. 50, 53.
53. Gonzalez L. A., Sefton M. V. *Amer. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 1983, v. 44, p. 514.
54. Bhatt A., Gupta V. K. *Analyst*, 1983, v. 108, p. 374.
55. Mazur J. F., Podolack J. F., Heitke B. T. *Amer. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 1980, v. 41, p. 66.
56. Mareno A., Delaunay J. C. *J. Geophys. Res.*, 1980, v. C85, p. 5599.
57. Березкин В. Г., Другов Ю. С., Горячев Н. С. Журн. аналит. химии, 1982, т. 37, с. 319.
58. Другов Ю. С., Горячев Н. С. Там же, 1982, т. 37, с. 691.
59. Другов Ю. С., Горячев Н. С. Авт. свид. СССР 851259 (1981); Бюл. изобр., 1981, № 28, с. 160.
60. Пикков В., Луйса П. В сб.: Материалы симп. «Современные методы санитарно-гигиенических исследований и их применение в практике санитарного контроля». Тарту: Изд. Тартуского гос. ун-та, 1978, с. 116.
61. Hoshika Y. *Japan. Anal.*, 1979, v. 28, p. 629.
62. Picker J. E., Sievers R. E.: *J. Chromatogr.*, 1981, v. 217, p. 265.
63. Irving H. Proc. XVIII Int. Conf. on Coordination Chemistry. Sao Paulo: 1977, p. 6.
64. Peyron L. *Chim. Anal.*, 1970, v. 52, p. 1384.
65. Березкин В. Г., Другов Ю. С., Горячев Н. С. Зав. лаборатория, 1979, т. 45, с. 1075.
66. Crippen R. C. Identification of Organic Compounds with the Aid of Gas Chromatography. N. Y.: McGraw — Hill, 1973.
67. Березкин В. Г. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1983, т. 28, с. 73.
68. Другов Ю. С., Беликов А. Б., Горячев Н. С. В сб.: Тезисы докл. IV Всесоюзн. конф. по аналитической химии органических соединений. М.: Наука, 1979, с. 179.
69. Другов Ю. С., Горячев Н. С. Журн. аналит. химии, 1983, т. 38, с. 323.
70. Другов Ю. С., Муравьева Г. В. Там же, 1982, т. 37, с. 1302.
71. Вотинов Ю. И. и др. Авт. свид. СССР 834506 (1981); Бюл. изобр., 1981, № 20, с. 82.
72. Williams K. E. et al. *Amer. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 1981, v. 42, p. 476.
73. Hoshika Y. *Analyst*, 1981, v. 106, p. 166.
74. Hoshika Y. *Ibid.*, 1981, v. 106, p. 686.
75. Hoshika Y., Mito G. *J. Chromatogr.*, 1978, v. 157, p. 277.
76. Шрайнер Р. и др. Идентификация органических соединений. М.: Мир, 1983.
77. Krishen A., Tucker R. G. *Anal. Chem.*, 1976, v. 48, p. 455.
78. Другов Ю. С., Муравьева Г. В., Летуновская Г. А. Авт. свид. СССР 728081 (1980); Бюл. изобр., 1980, № 14, с. 44.
79. Другов Ю. С., Муравьева Г. В. Журн. аналит. химии, 1980, т. 35, с. 1319.
80. Maeda Y., Minemoto K. *Chemistry*, 1984, v. 39, p. 282.
81. Tanaka T., Shinozaki M. *Pollut. Contr.*, 1983, v. 18, p. 157.
82. Горячев Н. С., Другов Ю. С., Наумова А. П. В сб.: Проблемы нормирования углеводородов группы бензина. Материалы рабочего совещания. М.: НИИГТ и ПЗ АМН СССР, 1979, с. 46.
83. Другов Ю. С., Муравьева Г. В., Беликов А. Б. В сб.: Материалы симп. «Современные методы санитарно-гигиенических исследований и их применение в практике санитарного контроля». Изд. Тартуского гос. ун-та, 1978, с. 34.
84. Souza T. L., Bhatia S. P. *Anal. Chem.*, 1976, v. 48, p. 2234.
85. Tucker S. P., Arnold J. E. *Ibid.*, 1982, v. 54, p. 1137.
86. Cox R. D., Frank C. W. *Ibid.*, 1982, v. 54, p. 557.
87. Rounbehler D. P., Reisch J. W. Пат. США 4381408 (1983); РЖХим, 1984, 1Г367.
88. Punpeng T., Frohlicher J. O., Esman N. A. *Anal. Chem.*, 1979, v. 51, p. 151.
89. Amougo J., Rapakanlias D., Saint-Yrieix A. *Analisis*, 1977, v. 5, p. 372.
90. Sudzuki H. et al. Яп. пат. 56—46897 (1981); РЖХим., 1983, реф. № 6 И669.
91. Briggs J. P., Hudgins R. R., Silveston P. L. *J. Chromatogr. Sci.*, 1976, v. 14, p. 335.
92. Wainwright M. S., Westerman D. W. *Chromatographia*, 1977, v. 10, p. 665.
93. Braman R. S., Ammons J. M., Bricker J. L. *Anal. Chem.*, 1978, v. 50, p. 992.

Институт нефтехимической и газовой промышленности им. И. М. Губкина, Москва

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