

УДК 543.544

АНАЛИЗ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ МЕТОДОМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Дмитриков В. П., Ларионов О. Г., Набивач В. М.

В обзоре систематизированы и обобщены данные по высокоэффективной жидкостной хроматографии полициклических ароматических углеводородов с использованием фаз нормальной полярности и обращенных фаз. Рассмотрены факторы, влияющие на параметры хроматографического разделения указанных соединений. Приведены условия анализа полициклических ароматических углеводородов в объектах окружающей среды.

Библиография — 318 ссылок.

Оглавление

I. Введение	679
II. Разделение с применением нормально-фазной хроматографии	679
III. Использование химически модифицированных сорбентов	682
IV. Применение микронабавных и капиллярных колонок для анализа полициклических ароматических углеводородов	689
V. Детектирующие системы	690
VI. Анализ полициклических ароматических углеводородов в различных объектах окружающей среды	695

I. ВВЕДЕНИЕ

Контроль за содержанием полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в различных объектах окружающей среды имеет очень важное значение. Поскольку доказано, что канцерогенное и мутагенное действие некоторых ПАУ зависит от их состава и строения, то точное знание структуры каждого компонента сложной смеси ПАУ необходимо для определения полного канцерогенного (мутагенного) потенциала исследуемого образца [1, 2].

В течение XX века по мере увеличения интенсивности воздействия человека на природу поступление ПАУ в окружающую среду стало все более возрастать. Главными антропогенными источниками ПАУ являются [3]: двигатели внутреннего сгорания, котельные, работающие на твердом и жидком топливе, литейные, химические, коксо- и сланцехимические производства, самовозгорающиеся породы углей и др. Так, в состав выбросов двигателей внутреннего сгорания входит свыше 200 различных компонентов, из них 160 являются канцерогенными. В воздухе городов с интенсивным автомобильным движением, металлургическим и коксохимическим производством содержание ПАУ может достигать 1,5—2,5 мкг/100 м³ воздуха [4]. Полагают, что вклад курения в общий уровень накопления ПАУ невелик, однако оно оказывает очень опасное влияние на здоровье людей [5, 6]. В составе табачного дыма было обнаружено свыше 170 канцерогенных веществ [4]. В настоящее время поступление ПАУ в биосферу планеты выражается внушительной суммарной цифрой — 5000 тонн в год [7, 8]; ПАУ обнаружены в воздухе и атмосферной пыли промышленно развитых городов, в питьевой воде и промышленных сточных водах, различных морских организмах и осадках, на рабочих местах некоторых производств, в продуктах питания и т. д.

Сравнительно легко определяемое содержание 3,4-бензпирена может служить достаточно надежным критерием при оценке общего содержания ПАУ в объектах окружающей среды [2, 7]. Около 80 % выбросов 3,4-

бензпирена может переноситься на расстояние более 100 км и влиять на состояние окружающей среды непромышленных районов [8]. В зимний период содержание ПАУ в атмосфере обычно в несколько раз выше, чем летом [9].

Анализ ПАУ важен для гигиенической оценки качества окружающей среды и для выяснения источника загрязнений канцерогенными веществами [10]. Возможность непосредственного анализа ПАУ в различных объектах окружающей среды определяется прежде всего чувствительностью метода [11], и в ряде случаев возникает необходимость предварительного концентрирования пробы. Наиболее перспективными методами анализа ПАУ являются капиллярная и газожидкостная хроматография (ГЖХ) и высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) [5]. Возможности капиллярной ГЖХ с возрастанием молекулярной массы ПАУ становятся все более ограниченными, и для анализа соединений, содержащих шесть и более ароматических ядер в молекуле, этот метод непригоден. Подобные ограничения в значительно меньшей степени распространяются на анализ ПАУ методом ВЭЖХ, и в последние годы наблюдается увеличение количества публикаций по ВЭЖХ различных ПАУ [5, 10, 12—24].

Настоящий обзор охватывает литературу по анализу ПАУ методом ВЭЖХ, опубликованную с 1973 по 1983 г. включительно и частично литературу 1984—85 гг.; рассматриваются методы анализа с применением фаз нормальной полярности и обращенных фаз, с использованием градиентного элюирования и высокочувствительных систем детектирования. В обзор не вошли работы по разделению ПАУ с применением эксклюзионной и ионообменной хроматографии.

II. РАЗДЕЛЕНИЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ НОРМАЛЬНО-ФАЗНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

В течение многих лет оксид алюминия и силикагель были наиболее распространенными сорбентами для разделения ПАУ. В настоящее время чаще всего используют микродисперсный [25] или поверхностно-пористый силикагель [26]. Для подбора условий разделения ПАУ на наполненных колонках как правило используют данные тонкослойной хроматографии, применяя в качестве подвижных фаз (ПФ) предельные углеводороды. При анализе ПАУ высокой молекулярной массы для усиления элюирующих свойств ПФ модифицируют активирующими добавками [27—31].

В одной из первых работ по ВЭЖХ ПАУ [32] показано, что смесь веществ от нафталина до 1,2-бензпирена эффективно разделяется на колонке размером 300×3 мм, заполненной Сферосилом ХОА 400 (ПФ — изооктан и циклогексан). Чувствительность определения отдельных компонентов при УФ-детектировании (на длине волны 250 и 220 нм) составила ~2 нг.

Ранние попытки корреляции хроматографических параметров со структурой молекул ПАУ приведены в монографии [21]. Было отмечено, что удерживание незамещенных ПАУ повышается с возрастанием молекулярной массы и числа атомов углерода в молекуле; с увеличением длины алифатических боковых цепей удерживание ПАУ также, как правило, возрастает [33—37]. Зависимость между коэффициентом емкости вещества k' , энергией адсорбции S_a^0 и другими параметрами имеет вид [21]:

$$\lg k' = \lg V_a + \alpha (S_a^0 - A_s \epsilon^0) \quad (1)$$

где V_a — объем адсорбента в колонке, α — адсорбционная активность адсорбента, A_s — величина молекулы адсорбата, ϵ^0 — элюирующая сила подвижной фазы. При использовании в качестве ПФ пентана $\epsilon^0 = 0$ и выражение упрощается:

$$\lg k' = \lg V_a + \alpha S_a^0 \quad (2)$$

Энергию адсорбции S^0 можно выразить уравнением [126]:

$$S^0 = \sum_i Q_i^0 + \sum_i q_i^0 \quad (3)$$

где Q_i^0 — аддитивные вклады индивидуальных групп молекулы в общую энергию адсорбции, q_i^0 — вклады с учетом возможности взаимодействия между указанными группами. Параметры удерживания алкилнафталинов и алкилфенантронов хорошо описываются уравнением (2) лишь для соединений с неразветвленными радикалами; наличие вторичных алкильных групп вызывает существенное расхождение между экспериментальными и расчетными данными [33].

Систематическое изучение хроматографического поведения алкилнафталинов и алкилфенантронов предприняли авторы работ [33, 38], которые установили, что эмпирическая формула Снайдера:

$$S^0 = 0,31 n C_a \quad (4)$$

где C_a — количество ароматических углеродных атомов в молекуле, строго соблюдается в системе оксид алюминия — пентан только для аренов, в молекуле которых содержится 1—3 ароматических ядра; при переходе к четырехъядерным и нептанарным ПАУ отклонения становятся значительными. Закономерность, записываемая формулой (4), нарушается при переходе от радикалов нормального строения к разветвленным из-за стерических препятствий для адсорбции таких соединений.

Существенно влияют на сорбционный процесс кислотно-основные взаимодействия. Величины энергии адсорбции на сорбентах типа Al_2O_3 заметно возрастают для ПАУ, обладающих кислыми атомами водорода (инден, флуорен, бензфлуорены) и низкими потенциалами ионизации (антрацен, нафтацен, пентацен) [38]. Кислотность поверхности Al_2O_3 оказывает сильное влияние на порядок удерживания компонентов, и при достаточно надежной стандартизации сорбента это явление можно успешно использовать как для группового [39], так и для индивидуального анализа [40].

Оксид алюминия и силикагель существенно отличаются по своим сорбционным характеристикам за счет неодинаковой кислотности и структуры поверхности [22, 43—46]. Эти различия достаточно четко проявляются на примере разделения пары антрацен — флуорантен [41, 42]. Считают, что сорбция ПАУ на Al_2O_3 обусловлена электростатическими взаимодействиями, а на SiO_2 — водородными связями. Детальное исследование особенностей разделения ПАУ на силикагеле различных марок показало, что коэффициент емкости зависит от разности изменения свободных энергий [47], коэффициента распределения, удельной поверхности, плотности упаковки сорбента и его гранулометрического состава [48, 49]. Алкильные группы нафталинов и фенантронов различным образом влияют на их сорбцию на Al_2O_3 и SiO_2 [33, 50, 51]. Следует отметить, что некоторые циклоароматические соединения имеют параметры удерживания, близкие к полиметилароматическим углеводородам, содержащим одинаковое количество углеродных атомов. Это явление пока не нашло убедительного объяснения.

Изомеры ПАУ с различными положениями заместителей могут существенно различаться индексами Ковача [38]. При одинаковом количестве углеродных атомов в сериях ароматических углеводородов индексы удерживания либо сильно отличаются, как например, для 1,4- и 2,3-диметилнафталинов, 1- и 2-фенилнафталинов, либо примерно одинаковы, как у 1,7- и 1,3-диметилнафталинов, 1- и 9-метилфенантронов. В последнем случае для разделения целесообразно использовать жидкостную хроматографию на обращенных фазах с тщательным подбором элюента.

Для анализа ПАУ используют и другие сорбенты. Так, в работах [52, 53] изомерные бензпирены и коронен разделяли на колонках с ацетатом целлюлозы и полиамидом. Для разделения ПАУ применяют также целлюлозу [54] и макропористый полистирол [55]. Следует полагать, что для этих и подобных им сорбентов имеют место смешанные про-

цессы распределения и адсорбции [56]. Существенный недостаток этих наполнителей — низкая механическая устойчивость, поэтому их целесообразно наносить на прочные носители. В ряде работ описано нанесение на силикагель пикриновой кислоты [57], полимеризата меламина [58], бентона-34 [59], сажи [60, 315], и использование таких насадок для разделения ароматических углеводородов методом ВЭЖХ. Недавно был предложен новый упаковочный материал — пористый стеклоуглерод [61]. Используя в качестве ПФ хлористый метилен с добавлением 0,1% 1,3-терфенила, удалось успешно разделить на компоненты смесь, состоящую из пяти ПАУ. Модификация гексана более полярными растворителями рассмотрена на силикагеле Силасорб 600 [301].

III. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ СОРБЕНТОВ

Один из главных критериев надежности хроматографических определений — воспроизводимость параметров удерживания. Классические адсорбенты модифицируются уже при незначительном содержании воды в ПФ. Время удерживания компонентов изменяется в широких пределах, поскольку хроматографическая колонка находится в неравновесном состоянии [62]. В связи с этим возникают трудности при использовании градиентного элюирования, например для анализа высокомолекулярных ПАУ [63].

Недостатки жидко-жидкостной распределительной хроматографии зачастую существеннее, чем ее достоинства. Закрепленные на носителе неподвижные фазы становятся неустойчивыми при использовании ПФ с близкой полярностью; нестабильность проявляется в еще большей степени при использовании градиентной ПФ с сильнополярными элюентами [64]. Ниже будет рассмотрено разделение ПАУ исключительно на химически связанных стационарных фазах, поскольку на таких сорбентах осуществляется ~80% всех разделений методом ВЭЖХ [65].

1. Разделение на обращенных фазах

При разделении на обращенных фазах (ОФ), как известно, используют неполярный адсорбент и полярный элюент. Такая система универсальна для ПАУ, продуктов их превращений и гетероциклических аналогов. В этом варианте жидкостной хроматографии удерживание компонентов находится в обратной зависимости от их полярности и определяется как неполярным неспецифическим взаимодействием сорбат — сорбент, так и полярным специфическим взаимодействием сорбат — элюент [14]. При анализе ПАУ на ОФ зависимости между такими взаимодействиями часто довольно сложны. С уменьшением длины цепи ОФ значения коэффициента емкости быстро снижаются (рис. 1), что существенно усложняет анализ многокомпонентных смесей ПАУ [66].

Вследствие уникальных свойств и широкой доступности октадецилсилановых (ОДС) обращенных фаз большинство анализов ПАУ выполнено на этих фазах. Сорбенты с ОФ используют также для определения упругости паров различных ПАУ методом ВЭЖХ в динамическом режиме [67]. При обработке октадецилсиланами силикагеля уменьшается его удельная поверхность; полагают, что при этом поры силикагеля не только сужаются, но и частично блокируются радикалами ОФ [68].

В идентичных условиях (состав ПФ, расход элюента, температура, размеры колонки) время удерживания ПАУ на колонке с Нуклеосилом C_{18} примерно вдвое больше, чем на Нуклеосиле C_8 [21]. Считают, что молекулы ПАУ удерживаются связанной ОФ за счет ван-дер-ваальсовых сил, причем прочность связи растет с увеличением длины боковой цепи.

Еще в 1973 г. Слейт [69] вывел уравнения, связывающие коэффициент емкости и количество углеродных атомов как в незамещенных, так и в замещенных ПАУ; в качестве ПФ была взята система метанол — вода. Для незамещенных ПАУ зависимость имеет линейный характер на участке от бензола до изомеров бензпирена и описывается уравнением:

$$\lg k' = a + bC_N \quad (5)$$

где k' — коэффициент емкости, C_N — количество углеродных атомов в молекуле, a и b — константы. Введение алкильных заместителей в молекулу ПАУ приводит к заметному возрастанию удерживания компонента. Эта закономерность характерна не только для алкилбензолов, но и для алкилнафталинов и алкилфенантронов, и также описывается линейным уравнением [69].

Попытки найти корреляции между параметрами удерживания ПАУ на ОДС-фазах и составом и строением адсорбата сделаны в работах [70—73, 99]. Так, в [73] найдена зависимость величины удерживания от геометрии сорбирующихся молекул для 84 алкилированных и неалкилированных ПАУ. Критерием для оценки сорбируемости служило отношение L/B , где L — длина, B — ширина прямоугольника, в который можно «вписать» молекулу ПАУ с учетом длин связей и ковалентных радиусов атомов. Почти во всех случаях с помощью этого соотношения удавалось предсказать порядок элюирования изомерных ПАУ: удерживание увеличивается с ростом отношения L/B .

Для оценки удерживания ПАУ на ОФ используют также зависимость между коэффициентом емкости k' и молекулярным связыванием χ , учитывающим пространственное строение молекул ПАУ и порядки связей [75]. Для предсказания хроматографических свойств определенных ПАУ используют также корреляционный фактор F [74, 75], который учитывает число двойных связей и число первичных и вторичных углеродных атомов. Значения факторов F и χ рассчитаны для 34 алкилзамещенных и частично восстановленных ПАУ [75]. Показано, что индексы удерживания, вычисленные при помощи ЭВМ с учетом этих и других параметров, могут быть использованы для предсказания хроматографического поведения неизвестных ПАУ [76].

В работе [77] обнаружена определенная зависимость между удерживанием и физическими свойствами ПАУ. Для колонок, содержащих различные ОФ, главное значение имеют тип молекул, их строение и гидрофобность.

Раскрытию механизма удерживания ПАУ на ОДС-фазах препятствовало то, что до недавнего времени было довольно трудно контролировать степень покрытия поверхности сорбента обращенной фазой; в результате этого наряду с монослоями ОФ появлялись полислои, что приводило даже к обращению порядка выхода ПАУ из колонки [78—80]. Сорбенты с одинаковыми типами привитых фаз могут заметно отличаться по селективности, даже если они изготовлены на одном предприятии [81, 82]. Указанных недостатков практически лишены сорбенты нового поколения — ОДС-3 [83]. Влияние степени покрытия сорбента обращенной фазой на разделение ПАУ видно на примере удерживания изомерной пары 1,2-бензантрацен — 1,2-бензфенантрен. На монослойных обращенных фазах 1,2-бензфенантрен элюируется раньше 1,2-бензантрацена, на полислойных — наоборот. Для таких пар, как антрацен — фенантрен, пирен — флуорантен, 1,2-бензпирен — 1,2-бензантрацен, величины коэффициента разделения α возрастают при переходе от монослойных к полислойным ОФ [68].

Характеристики удерживания ПАУ на колонках с различной степенью покрытия сорбента ОДС-группами существенно различаются. Так,

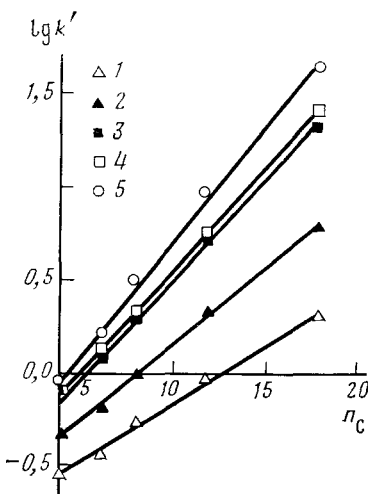


Рис. 1. Зависимость коэффициента емкости для различных ароматических углеводородов от длины цепи, привитой к поверхности силикагеля Сферосил в количестве 2,1 мкмоль/м² [55] (подвижная фаза метанол — вода, 70:30: 1 — бензол; 2 — нафталин; 3 — фенантрен; 4 — антрацен; 5 — пирен [55].

на монослойной колонке с фазой ОДС полифениларены удерживаются сильнее, чем конденсированные ПАУ [73, 78]. Показано [84], что две последовательно соединенные колонки, заполненные сорбентами с различным содержанием ОДС-групп на поверхности, имеют такую же селективность по отношению к ПАУ, как и колонки, заполненные смешанными сорбентами ОДС различной концентрации. В литературе приведены данные по удерживанию ПАУ на ОФ C_{18} , привитых к силикагелю [85—90], поверхностно-пористым материалам [85, 91, 92], пористому стеклу [86] и др. [93—95].

На удерживание незамещенных ПАУ и их гомологов существенным образом влияет состав ПФ [96], что позволяет даже изменить порядок элюирования компонентов (табл. 1) [69]. Обычно при работе с обращенными фазами используют системы метанол — вода и ацетонитрил — вода

Таблица 1

Термодинамические характеристики сорбции различных ПАУ

№ п. п.	Вещество	$-\Delta H^0$, кДж/моль	$-\Delta S^0$ *, Дж/моль·К
Группа А			
1	o-Терфенил	8,3	17
2	Антрацен	16,0	43
3	m-Терфенил	11,3	25
4	Флуорантен	16,9	44
5	1,1-Динафтил	13,3	30
6	Трифенилен	18,9	48
7	Хризен	23,5	62
8	1,3,5-Трифенилбензол	12,5	23
9	4-Метилпирен	21,8	55
10	9,10-Диметил-1,2-бензантрацен	21,6	52
11	3,4-Бензфлуорантен	26,6	68
12	9,10-Дифенилантрацен	16,6	32
13	1,2,5,6-Дибензантрацен	30,7	79
Группа Б			
14	n-Терфенил	18,3	47
15	2,3-Бензфлуорен	18,5	47
16	Дифлуоренил	18,0	45
17	1-Фенилнафталин	13,1	33
18	3-Метилфенантрен	14,2	35
9	4-Метилпирен	21,8	55
19	3-Метилпирен	21,6	55
20	1,2-Бензантрацен	22,4	59
Группа В			
21	2-Фенилантрацен	25,4	66
22	2,2'-Динафтил	21,9	55
23	9-Фенилантрацен	15,2	35
24	4,4'-Диметилдифенил	14,4	36
25	2-Фенилнафталин	15,5	40
26	1-Бензилнафталин	10,8	27
27	Фенантрен	13,3	35
28	Дифенил	9,1	25
29	Нафталин	13,3	40

* Величины изменения энтропии вычислены при условии, что значение V_s эквивалентно объему сорбента в колонке.

[97]. В некоторых случаях для улучшения разделения сложных смесей ПАУ и отдельных пар, например 1,5-нафталинофанов [103], модифицируют подвижную фазу добавками, содержащими сульфонаты и перхлораты натрия [98, 100] или ионы серебра (0,001—0,02 М) [101, 102]; поверхность силикагеля обрабатывают бромистым цетилтриметиламмонием [104].

При повышении температуры не только сужаются пики, но и сокращается время анализа. Использование температурного градиента позво-

ляет также разделить вещества, выходящие в изотермическом режиме одним пиком, причем для некоторых пар соединений наблюдается обратный порядок выхода. С повышением температуры разделения удерживание более конденсированных ПАУ уменьшается с большей скоростью по сравнению с менее конденсированными [105].

Использование графиков зависимости $\ln K = f(1/T)$ и уравнения Гиббса позволяет вычислить энтропийные и энтальпийные факторы, оценить их вклад в общее удерживание и механизм сорбции:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K = -RT \ln \frac{c_s^x}{c_m^x} = -RT \ln \frac{V_r - V_m}{V_s} \quad (6)$$

где ΔG^0 — свободная энергия переноса сорбата между фазами; K — коэффициент распределения, принимаемый равным константе равновесного распределения; c_s^x — концентрация сорбата X в адсорбенте; c_m^x — концентрация сорбата X в ПФ; V_r — удерживаемый объем; V_m — «мертвый» объем; V_s — общий объем стационарной фазы или общая поверхность сорбента.

Данные, полученные при использовании силикагеля с привитыми ОДС-группами и ПФ ацетонитрил — вода (80 : 20), приведены в табл. 1 [105]. Отрицательные величины изменения энтальпии свидетельствуют о весьма вероятном переходе пробы из ПФ в сорбированное состояние. Абсолютная величина изменения энтропии возрастает с увеличением адсорбируемости. Для ПАУ с большей степенью конденсирования соблюдается более строгая последовательность выхода из колонки. С повышением температуры энтропийные различия становятся доминирующими, что приводит к существенному изменению коэффициентов распределения ПАУ. Так, компоненты разделяемых пар с заметно отличающимися величинами энтропии (табл. 1, группа А) элюируются в обратном порядке, тогда как для компонентов группы Б с близкими или одинаковыми значениями энтропии сохраняется обычный порядок элюирования. Отметим, что для разделения компонентов № 18, 23, 27 (табл. 1), характеризующихся одинаковыми величинами ΔS^0 , но разными значениями ΔH^0 , решающую роль приобретает «энтальпийный» фактор. В то же время для компонентов № 5, 27, 29 с одинаковым значением ΔH^0 можно предположить «энтропийный» механизм разделения. Разделение смеси компонентов с отличающимися термодинамическими параметрами определяется относительным вкладом указанных факторов. В этом случае предсказать заранее результаты хроматографического разделения весьма трудно.

Подбор состава подвижной фазы и температуры играют важную роль в оптимизации процесса разделения ПАУ [126]. Благодаря исключительной стабильности колонки со связанными ОФ широко используются в анализе ПАУ методом ВЭЖХ. На таких колонках успешно разделены содержащиеся в саже ПАУ с молекулярной массой до 448 [106]. Показано, что на саже можно анализировать алкилнафталины [107]. Примеры градиентного элюирования смесей ПАУ довольно широко представлены в литературе. Изменяя состав ПФ, можно добиться не только приемлемого разделения и удерживания, но и изменения порядка элюирования. По мере увеличения содержания органического компонента в ПФ элюируются все более высокомолекулярные ПАУ [108, 109]. Применяют как линейный, так и нелинейный градиент. Преимущества использования градиентной техники в анализе ПАУ показаны в работах [110, 111, 112]. Для эффективного разделения тяжелых ПАУ с молекулярной массой до 450 предложена четырехкомпонентная градиентная система тетрагидрофуран — ацетонитрил — метанол — вода [113].

Разделение ПАУ на эффективной колонке Вайдек 201 ТР, C_{18} (линейный градиент; ПФ состава ацетонитрил — вода) выполнено в работе [78]. Этот же состав ПФ в градиентном режиме использовали для разделения модельной смеси ПАУ от коронена до дикоронила на колонке, содержащей Нуклеосил 5 C_{18} [114], а также для других смесей ПАУ

[115—119]. Для анализа ПАУ иногда целесообразно применять градиент безводной ПФ, например состава хлористый метилен — ацетонитрил [120]. Градиентное элюирование смеси, содержащей 18 различных ПАУ, показано на рис. 2 [121].

Иногда для улучшения разделения используют программное изменение скорости потока или температуры [21]. Однако последнее оказывает существенно меньшее влияние на параметры разделения в жидкостной хроматографии, чем в газовой.

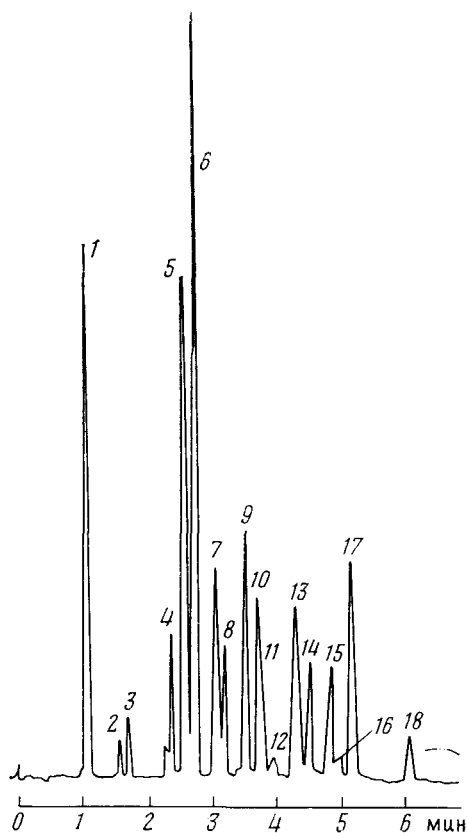


Рис. 2. Разделение полициклических ароматических углеводородов на колонке (125×4,6 мм), заполненной сорбентом μ -Бондапак C_{18} (5 мкм) (подвижная фаза ацетонитрил — вода; линейный градиент концентрации 60—100% ацетонитрила в воде за 5 мин; скорость элюента 4 мл/мин; УФ-детектор, 254 нм) [121]: 1 — бензол; 2 — примесь, 3 — нафталин, 4 — флуорен+аценафтен, 5 — фенантрен, 6 — антрацен, 7 — флуорантен, 8 — пирен, 9 — 3,4-бензфлуорантен, 10 — хризен, 11 — 1,2-бензантрацен, 12 — примесь, 13 — 1,2-бензпирен+перилен, 14 — 3,4-бензпирен, 15 — 1,2,5,6-дибензантрацен, 16 — 1,2,3,4-дибензантрацен, 17 — 1,12-бензперилен+2,3-о-фениленпирен, 18 — коронен

Хроматография высокого разрешения на ОФ хорошо совместима с градиентным элюированием, причем быстрый возврат таких колонок к исходному равновесию и новому составу ПФ делает их очень удобными для работы.

Разделение высокомолекулярных ПАУ как в нормальном, так и в обращенно-фазном варианте, требует тщательного подбора ПФ. В ряде работ с применением изократического и градиентного элюирования удалось разделить ПАУ с молекулярной массой 400—600 [122—124].

2. Разделение на сорбентах с привитыми полярными группами

Сорбенты с привитыми полярными группами (СППГ) все шире применяются для разделения ПАУ. Радикалы алкил (арил)силанов, используемых для модификации поверхности классических сорбентов, содержат одну или несколько полярных групп ($-\text{NH}_2$, $-\text{NO}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{CN}$ и др.). Связанный органический слой полярных неподвижных фаз является мономерным, поэтому поперечно-слойная массопередача протекает с высокой скоростью, а продольно-слойная становится минимальной. Подбирая СППГ с различными функциональными группами, можно широко изменять сорбционные характеристики [125]. Иными словами, разделение на СППГ сочетает достоинства распределительной и сорбционной хроматографии. Концентрация функциональных групп на поверхности

силикагеля, как правило, составляет 3—4 группы на 100 Å² [126]. В работе [127] сопоставлены свойства различных полярных фаз, пригодных для разделения ПАУ.

Механизм удерживания ПАУ на СППГ довольно сложен. Здесь приходится учитывать взаимодействие между π -электронной системой компонентов пробы и различными структурами полярной поверхности [128]. Незамещенные ПАУ элюируются в порядке возрастания молекулярной массы [129], причем в ряде случаев удается разделить компоненты, которые не разделяются на неполярной ОФ [130].

В работе [78] описаны характеристики удерживания более 90 незамещенных и алкилзамещенных ПАУ на полярной фазе, содержащей аминогруппы. Отмечено, что удерживание ПАУ растет с увеличением количества ароматических ядер в молекуле. В отличие от обычных колонок с ОФ, присутствие алкильных групп в молекулах ПАУ незначительно влияет на порядок удерживания, что позволяет использовать указанную фазу для предварительного фракционирования при анализе сложных смесей. Кроме того, применение летучих неполярных ПФ облегчает концентрирование собранных фракций.

Разделение ПАУ на полярной фазе, содержащей аминопропильные группы, изучено в работах [131, 132]. Неполярной ПФ служил циклогексан, в качестве полярных фаз применяли смеси метанол — вода или ацетонитрил — вода. В первом случае разделение было приписано взаимодействию между неподделенной парой электронов атома НФ и π -электронами ПАУ, во втором — распределительному эффекту, обусловленному использованием ПФ высокой полярности, и смешанным эффектам адсорбции — распределения в ПФ более низкой полярности.

Сложная смесь ароматических углеводородов и спиртов, в состав которой входили также нафталин и антрацен, в работе [133] успешно разделена на колонке с аминированным Лихросорбом.

В работе [134] проведено сравнение параметров удерживания 32 ПАУ на обычных колонках с силикагелем и на колонках с СППГ. Обнаружены значительные различия в удерживаемых объемах и коэффициентах емкости. По мнению авторов, циклическая амидная фаза СППГ взаимодействует с ПАУ как по нормально-фазному, так и по обращенно-фазному типу, проявляя при этом специфику разделения. В результате существенно изменяются коэффициенты разделения отдельных пар и порядок выхода компонентов. Так, на нормально-фазном сорбенте 9,10-дифенилантрацен и фенантрен выходят одним пиком, а на СППГ эти соединения разделяются (селективность равна 3), причем фенантрен выходит первым.

Анализ ПАУ на привитых фазах, содержащих нитрильные, диольные, эфирные, четвертичные аммонийные, амин- и диаминогруппы, выполнен в работах [135, 136, 296]. Наиболее селективной оказалась фаза с диаминогруппами. Еще более перспективно для исследования сложных смесей ПАУ использование системы из двух колонок — одной с полярной, другой — с неполярной фазами [137]. В работе [71] изучены закономерности разделения ряда ПАУ, их азотистых аналогов и биариллов на силикагеле, модифицированном полярными нитрофенильными группами. Для каждой из указанных групп анализируемых соединений наблюдалась линейная зависимость между логарифмом удерживания компонентов и количеством углеродных атомов в молекуле. Кроме того, ПАУ легко отделяли от их азотистых аналогов за счет большей полярности последних. В ряде работ для анализа тяжелых ПАУ успешно использовали Нуклеосил 100-5 NO₂ [138—140].

Авторы работы [141] разделили на нитрофенильной фазе каменноугольную смолу более чем на 100 компонентов. В отличие от капиллярной ГХ, выявляющей лишь 30% состава смолы, на нитрофенильной фазе методом ВЭЖХ выделено до 70% состава. С использованием нитрофенильной фазы удалось разделить ПАУ сложного состава с молекулярной массой до 600 [122]. В работе [142] найдено, что нитрофенильная фаза в условиях ВЭЖХ более предпочтительна для анализа ПАУ, содержа-

шихся в пыли, чем аминная фаза и ОФ C_{18} . Более подробно особенности удерживания ПАУ на нитрофенильной фазе до настоящего времени не изучены.

Для разделения ПАУ пригодны также фазы с другими полярными группами, например нитрофлуорениминовой [143, 144], пикрамидопропильной [145], 3-(2,4-динитроанилизо)пропильной [146], фталидидопропильной [147]. С помощью последней фазы разделили 1,12-бензфлуорантен и перилен, при этом был отмечен обратный порядок элюирования компонентов бинарной смеси 3,4-бензпирен — 1,2-бензпирен по сравнению с фазой C_{18} . Неподвижные фазы СППГ, образующие с ПАУ комплексы с переносом заряда вполне пригодны для разделения сложных смесей ПАУ на ди-, три- и полиароматические соединения [148].

Опубликованы работы [149, 313, 318], в которых исследована взаимосвязь между коэффициентом емкости (k') и строением молекул ПАУ. На фазах различной полярности при разделении ряда ПАУ не наблюдается достаточно выраженной закономерности в изменении значений k' (табл. 2) при переходе от различных силикагелей с привитыми фазами

Таблица 2

Характеристики удерживания ПАУ на различных стационарных фазах [149]

Вещество	F	L/B	Коэффициент емкости, k'						
			C_2	C_p	C_8	C_{18}	SN_1	SN_2	S
Бензол	3,0	1,10	1,89	2,00	1,48	1,05	0,48	0,19	0,48
Нафталин	5,0	1,24	3,01	3,55	2,22	1,67	1,42	0,50	1,06
Флуорен	6,5	1,57	4,40	5,29	2,89	2,44	2,68	0,76	1,92
Ацenaфтилен	5,5	1,08	3,35	4,24	2,49	2,03	2,58	0,93	1,48
Антрацен	7,0	1,57	4,81	6,27	3,36	3,20	3,47	1,75	2,16
Фенантрен	7,0	1,46	4,49	5,86	3,14	2,99	3,68	1,20	1,70
Пирен	8,0	1,27	5,56	7,47	3,80	3,97	5,55	1,68	2,40
Флуорантен	8,0	1,27	5,59	7,42	3,80	3,97	5,55	1,68	2,40
Хризен	9,0	1,72	7,13	10,4	4,88	5,93	9,03	2,50	3,44
Нафтацен	9,0	1,89	8,28	11,4	5,27	7,18	8,71	2,54	3,31
Трифенилен	9,0	1,12	6,45	9,34	4,67	5,48	9,19	2,63	3,11
3,4-бензпирен	10,0	1,50	9,06	13,8	6,75	9,86	11,8	3,70	3,98

Обозначения: C_2 — диметилсиликагель, C_p — фенилсиликагель, C_8 — октилсиликагель, C_{18} — октадецилсиликагель, SN_1 — Финесил- NH_2 , SN_2 — Лихросорб- NH_2 , S — чистый силикагель.

к чистому силикагелю. Рассмотрение селективности относительно трудно-разделяемых пар соединений также дает разброс значений. Например, при разделении пары антрацен — фенантрен селективность принимает значения от 0,94 до 1,46, а для пары антрацен — флуорен — от 1,09 до 2,30 и т. д. Использование других факторов (F и L/B) для вычисления коэффициента емкости плодотворно при одновременном присутствии их в уравнении вида:

$$k' = aF + b(L/B) + c \quad (7)$$

где F = число двойных связей + число первичных и вторичных углеродных атомов — 0,5 (для неароматического ядра); a , b , c — константы колонки.

В [256] предложен надежный способ предсказания параметров хроматографического удерживания различных ПАУ; во всех случаях был получен высокий коэффициент корреляции (0,97—0,99). Авторы исходили из того, что логарифм коэффициента емкости молекулы можно представить как сумму логарифмов коэффициентов емкости фрагментов, составляющих молекулу. Способ пригоден для любого типа хроматографического разделения (адсорбции, распределения или смешанного типа). Для большинства ПАУ вычисленные значения коэффициентов емкости хорошо коррелируют с экспериментальными данными в широком диапазоне полярностей подвижных и неподвижных фаз. Исключение составляют изомерные 2,7- и 2,6-диметилнафталины, однако это несколько не снижает достоинств новой методики, которую при соответствующей кор-

ректировке расчетных данных можно распространить на производные ПАУ.

IV. ПРИМЕНЕНИЕ МИКРОНАБИВНЫХ И КАПИЛЛЯРНЫХ КОЛОНОК ДЛЯ АНАЛИЗА ПАУ

Увеличение молекулярной массы ПАУ приводит к быстрому росту числа изомеров, что требует применения высокоэффективных колонок и более тщательного подбора ПФ. Эффективность системы может быть повышена путем последовательного соединения нескольких колонок [151]. Однако при этом увеличивается перепад давления и время анализа. Кроме того большие перепады давления приводят к разогреву частиц силикагеля за счет трения, что ведет к дополнительному размыванию пиков [150].

Для анализа сложных смесей ПАУ в последнее время все шире применяются микронабивные, капиллярные и микрокапиллярные колонки. Эти колонки имеют ряд преимуществ, к которым относятся: 1) возможность применения комбинации хроматографа с масс-спектрометром и пламенно-ионизационным детектором; 2) очень высокая эффективность (более 10^5 теоретических тарелок), что делает возможным разделение весьма сложных смесей; 3) уменьшение расхода ПФ более чем в 20 раз, что позволяет значительно шире использовать дорогие и токсичные растворители; 4) увеличение чувствительности определения компонентов более чем в 20 раз; 5) для анализа требуются очень малые количества образца (менее 1 мкл). Широкое признание в нашей стране и за рубежом получили микроколоночные жидкостные хроматографы, при помощи которых можно решать разнообразные исследовательские и технические задачи. Для анализа ПАУ советские исследователи успешно используют хроматографы «Обь-4» и «Миличром» [152].

Наполненные микроколонки имеют достаточно высокую эффективность. Например, колонка размером 1×1 мм, заполненная Партисилом ОДС/10 мкм, имеет эффективность до 30 000 теоретических тарелок (т. т.). На этой колонке разделена сложная смесь ПАУ, экстрагированных из угля [312]. Блок из 14 таких колонок, соединенных последовательно, имеет эффективность 650 000 т. т. [153]. Многокомпонентную смесь ПАУ разделили на ультрамикроколонках размером $100 \times 0,12$ мм и $100 \times 0,340$ мм, заполненных силкагелем ОДС SC-01 [154, 155].

Капиллярные наполненные колонки имеют еще более высокую эффективность [156], которую вычисляют из соотношения $H \leq 3d_p$ (d_p — диаметр частиц). Так, для колонки размером 1×320 мкм, наполненной силкагелем ОДС (частицы размером 3 мкм), эффективность составляет 110 000 т. т.; колонка размером 2×300 мкм с таким же наполнителем имеет еще большую эффективность — 144 000 т. т. (по пирену при $k' = 10$). Обе колонки успешно использовались для идентификации ПАУ, загрязняющих окружающую среду [153, 157].

Для анализа модельной смеси ПАУ эффективной оказалась капиллярная колонка, внутренняя поверхность которой обработана силиконом SE-30 [158, 308]. Авторы работ [159—161] разделили тяжелую ароматическую фракцию каменноугольной смолы на колонке размером 55×70 мкм, заполненной оксидом алюминия (размер частиц 30 мкм) с привитыми ОДС-группами. Перспективно также применение стеклянной капиллярной колонки, на внутреннюю поверхность которой нанесен слой силикагеля, модифицированного цетилтриметиламмонийбромидом [162, 310]. Разделение ПАУ на такой колонке проходит подобно разделению на капиллярной колонке с привитыми ОДС-группами.

С целью сокращения времени анализа для разделения ПАУ сложного состава целесообразно использовать градиентное элюирование [163, 164, 311]. Пример такого разделения на капиллярной наполненной колонке показан на рис. 3.

Микроколонки и капиллярные колонки с ОФ различной полярности использовались для разделения ПАУ в суперкритической (флюидной)

хроматографии [165, 305]. В качестве ПФ применялись углеводороды (пентан, бутан, изобутан), диметиловый эфир, диоксид углерода, закись азота и др. С помощью микроколоночной жидкостной хроматографии успешно разделены многокомпонентные смеси ПАУ [166—168], а также ПАУ, содержащиеся в саже [306], в выхлопных газах автомобилей [169] и каменноугольной смоле [170].

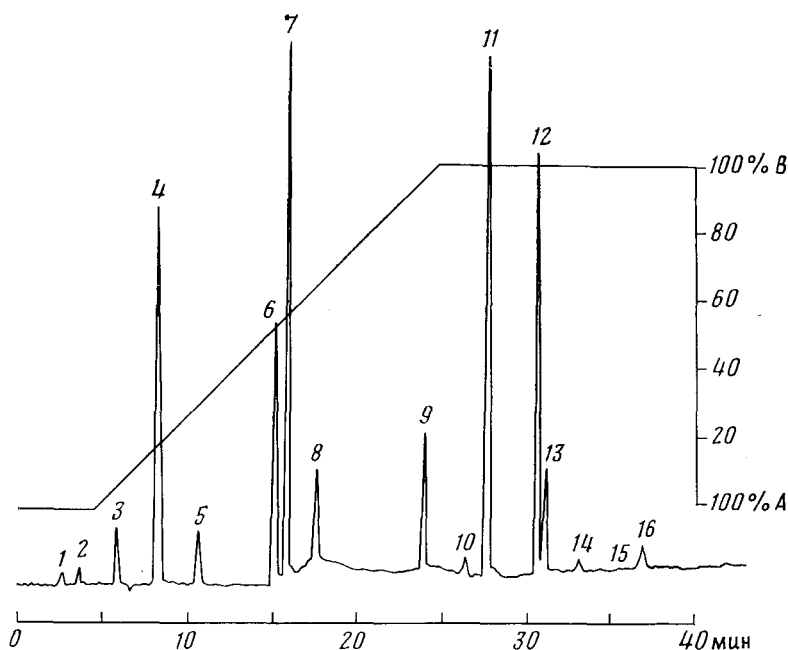


Рис. 3. Градиентное разделение ПАУ на колонке 66 см×250 мкм, заполненной силикагелем Вайдек 201 ТР (5 мкм) [163]. Вверху показано изменение состава подвижной фазы в ходе анализа: А — 65% ацетонитрила, 35% воды; В — 80% ацетонитрила, 20% диметоксизтана. Состав пробы (в скобках количества, нг): 1 — нафталин (20), 2 — аценафтилен (4), 3 — аценафтен (20); 4 — флуорен (4), 5 — фенантрен (2), 6 — антрацен (2), 7 — флуорантен (4), 8 — пирен (2), 9 — 1,2-бензантрацен (2), 10 — хризен (2), 11 — 3,4-бензфлуорантен (4), 12 — 1,12-бензфлуорантен (2), 13 — 3,4-бензпирен (2, открываемый минимум 50 нг), 14 — 1,2,5,6-добензантрацен (4), 15 — 1,12-бензпирен (4), 16 — 2,3-о-фениленпирен

Капиллярные колонки, несмотря на очевидные достоинства, довольно медленно внедряются в хроматографическую практику. Причины заключаются в том, что еще недостаточно отработана воспроизводимая методика изготовления этих колонок, необходимы новые системы ввода пробы, недостаточно усовершенствованы насосы, работающие при очень высоких давлениях; кроме того, обнаружение компонентов требует применения проточных ячеек очень малого объема, для чего целесообразно использовать «хвостовую» часть стеклянной колонки. Весьма перспективны микронасадочные колонки [171, 172].

V. ДЕТЕКТИРУЮЩИЕ СИСТЕМЫ

Главные преимущества анализа ПАУ методом ВЭЖХ обусловлены возможностью применения высокочувствительных и селективных детекторов. Известно, что молекулы ароматических соединений сильно поглощают ультрафиолетовый свет, а некоторые ПАУ проявляют интенсивную флуоресценцию. Детекторы, работающие на указанных принципах, получили наиболее широкое распространение при анализе ПАУ методом жидкостной хроматографии [173]. Ароматические растворители не применимы в качестве ПФ, однако это не создает трудностей в выборе элюентов. Имеется достаточное количество различных растворителей, которые обладают минимальным поглощением при детектируемых длинах волн.

1. Ультрафиолетовые детекторы

Хотя различные ПАУ и их аналоги несколько различаются по поглощению УФ-света при фиксированных длинах волн, вполне осуществимо детектирование количеств, не превышающих нескольких нг. Использование УФ-спектрофотометров позволяет выбрать оптимальную длину волны для детектирования определенных компонентов ПАУ [174]. Для повышения селективности довольно часто используют УФ-детектор с переменной длиной волны [175—177]. Авторы работы [114] использовали полные УФ-спектры поглощения для идентификации ПАУ после разделения методом ВЭЖХ. Для анализа целесообразно измерять относительное поглощение ПАУ при нескольких длинах волн [178, 179]. Преимущества УФ-сканирования с остановкой потока для идентификации пиков ПАУ продемонстрированы в работах [180, 181]. Изменяя длины волн в УФ-области, можно успешно контролировать содержание, например, 3,4-бензпирена в присутствии перилена при 290 нм или пирена в присутствии флуорантена при 360 нм [175]. При детектировании с переменной длиной волны в условиях обращенно-фазного разделения [182] оказалось довольно легко обнаружить 3,4-бензпирен в каменноугольной смоле.

Для определения максимального числа компонентов пробы целесообразно использовать быстрое сканирование и многоволновые детекторы [183—185] с фурье-преобразованием [186]. Чувствительность определения ПАУ можно повысить, применяя малопульсирующие насосы. Лучше всего для этой цели пригодны насосы шприцевого типа, не дающие пульсаций потока [187].

Определенную информацию можно получить при использовании двух совмещенных детекторов, настроенных на различные длины волн [188, 189], а также сочетания УФ-детекторов с флуориметрическим [190—192]. Повысить чувствительность определения ПАУ можно при помощи детектора, основанного на использовании эффекта Черенкова [193] и др. [194—197].

2. Флуориметрические детекторы

Быстрый рост производства флуориметрических детекторов для ВЭЖХ обусловлен их селективностью к конденсированным ПАУ [198, 199] и высокой чувствительностью [173, 200, 201]. При этом становится вполне реальным анализ примесей, доля которых не превышает 10—100 пг. Авторы работ [202—204] считают, что пределы обнаружения ПАУ ниже 10^{-12} вполне достижимы при использовании для детектирования флуоресценции, возбужденной лазером. Вместе с тем использование флуоресцентного детектирования иногда может привести к неточной оценке состава смесей, поскольку интенсивность сигналов при различных длинах волн неодинакова. При этом сигналы ряда компонентов ПАУ могут значительно уменьшаться и даже исчезать [205].

Флуориметрические фильтры и спектрофлуориметры применялись при определении ПАУ в воздушной пыли [176], выхлопных газах дизельных двигателей [204], сигаретном дыме [206], различных нефтях и маслах [207—209]. Для идентификации 17 разных ПАУ, находящихся в пище, воде и табачном дыме, в [210] использованы соотношения интенсивностей пиков флуоресценции при различных условиях ее возбуждения.

В некоторых работах предпринимались попытки улучшить технику флуориметрического детектирования ПАУ в объектах окружающей среды [211—214]. В частности, применение узкополосного фильтра значительно улучшило чувствительность определений хорошо разделенных ПАУ; однако для плохо разрешенных пиков лучшие результаты дает монохроматор [211]. Для анализа различных асфальтенов с успехом применяют двухфотонный лазерный флуоресцентный детектор [215—217] и детектор, основанный на β -индуцированной флуоресценции [218].

Чувствительность флуоресцентного детектора существенно увеличивается при использовании ПФ с добавкой додецилсульфата [219]. Ис-

следовано селективное флуоресцентное гашение некоторых ПАУ в присутствии нитрометана [189, 220, 221]. Добавление к ПФ 0,5% нитрометана существенно гасит флуоресценцию нефлуорантовых ПАУ (гашение флуоресценции антрацена происходит не полностью) [220]. В хроматограмме остаются только пики ПАУ флуорантенового ряда — собственно флуорантен, 3,4-бензфлуорантен и 11,12-бензфлуорантен (рис. 4).

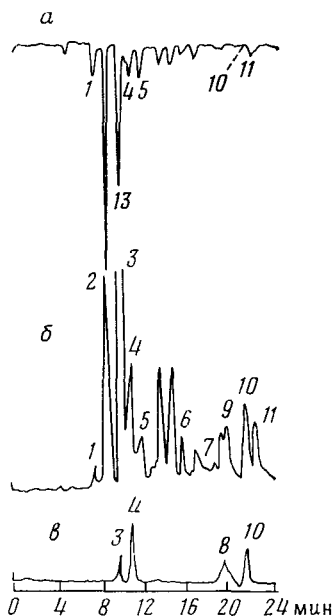


Рис. 4. Разделение экстракта каменноугольной смолы на обращенной фазе: *a* — детектирование при 254 нм, *б* — флуоресцентное детектирование, *в* — детектирование при флуориметрическом гашении (0,5% нитрометана в подвижной фазе) [200]. Колонка заполнена сикагелем Вайдек 201 ТР (10 мкм); подвижная фаза: линейный градиент 50—100% ацетонитрила в воде за 25 мин; скорость элюента 2 мл/мин. Состав пробы: 1 — флуорен, 2 — фенантрен, 3 — антрацен, 4 — флуорантен, 5 — пирен, 6 — 10,11-бензфлуорантен, 7 — 1,2-бензпирен, 8 — 3,4-бензфлуорантен, 9 — перилен, 10 — 11,12-бензофлуорантен, 11 — 3,4-бензпирен

Прибавление к ПФ флуорофора, например анилина, позволяет регистрировать как флуоресцирующие, так и нефлуоресцирующие ПАУ [222].

В [223] использованы многоканальные быстросканирующие спектрометры для детектирования элюатов, содержащих ПАУ, например для выявления происхождения масляных пятен [223]. Флуориметрический детектор в сочетании с компьютерной техникой и банком данных успешно применялся для анализа сложных смесей ПАУ [224]. Для оптимизации состава ПФ перспективно использование быстросканирующего устройства с фотодиодным детектором и ЭВМ [314].

3. Другие методы детектирования

В последние годы для разделения и идентификации сложных смесей ПАУ успешно сочетают методы ВЭЖХ и масс-спектрометрии [225—231]. Такой подход оказался плодотворным для анализа как модельных смесей [154, 232—236], так и продуктов ожигания угля, содержащих тяжелые ароматические углеводороды [237—240].

Для детектирования элюируемых из колонки ПАУ, масс-спектрометрическим методом применяют различные способы ионизации, позволяющие дифференцировать изомерные ПАУ: электронный удар, химическую ионизацию, значительно реже полевою ионизацию и полевою десорбцию. Надежность метода определяется как выбором способа ионизации, так и выбором подходящих масс, которые являются характеристичными для определенных веществ [5, 241]. Описаны также детекторы с использованием протонного магнитного резонанса [242], инфракрасной спектроскопии [243] и других спектральных методов с применением компьютерной техники [244] и фурье-преобразования [186].

Следует отметить, что даже применение наиболее селективных и эффективных колонок при анализе методом ВЭЖХ не позволяет полностью разделить изомерные ПАУ в сложных смесях. Для большей достоверности получаемых сведений целесообразно сочетание ВЭЖХ с газовой хроматографией и масс-спектрометрией [160, 245—251], а также

Таблица 3

Условия анализа ПАУ, содержащихся в различных объектах окружающей среды

Объект анализа	Сорбент	Состав подвижной фазы	Детектор	Ссылки
Нефть	Био-Сил ODS-10	метанол — вода, Г	УФ	[257]
Нефть	Сферисорб C ₁₈	метанол — вода (80 : 20)	Ф	[258] ([230, 259, 260])
Нефть, сланцы, продукты ожижения каменного угля	Хромегабонд (NH ₂) ₂	гексан — хлористый метилен, Г	УФ	[261]
То же	оксид алюминия по Вельму	гексан — хлористый метилен, Г	УФ	[261]
»	2,4-динитроанилинопропилсиликагель	гексан — хлористый метилен, Г	УФ	[261]
Битумы, гудроны, моторные масла	Партисил 5	гексан	УФ	[262] ([263])
То же	Корасил C ₁₈	метанол — вода (75 : 25)	УФ, Ф	[264] ([265])
Тяжелые фракции нефти, каменноугольная смола	Нуклеосил NO ₂ , NH ₂ , CN, SA, Лихросорб Si 60, Алокс Т; Сфс-рисорб А5У	гексан; гексан — хлористый метилен, Г	УФ	[266] ([304])
Каменноугольная смола, пек	Лихросорб, Микропорасил	циклогексан	УФ	[182]
То же	Микробондапак, C ₁₈	ацетонитрил — вода (60 : 40)	УФ	[182]
Каменноугольная смола	оксид алюминия C ₁₈	ацетонитрил, ацетонитрил — дихлорэтан, Г	Ф	[160] ([307])
Каменноугольный пек	Лихросорб RP-8	вода — ацетонитрил — диметилформамид, Г	УФ	[123]
То же	Нуклеосил 100-5NO ₂	гексан — хлороформ, Г	УФ	[140] ([267])
Продукты переработки каменноугольной смолы и нефти	HC-ODS	тетрагидрофуран — ацетонитрил (70 : 30)	УФ, Ф	[268]
То же	РАН/10	ацетонитрил — вода, Г	Ф	[268] ([31, 191])
Продукты ожижения каменного угля	Микробондапак C ₁₈	метанол — вода (65 : 35)	УФ	[74, 269]

Таблица 3 (окончание)

Объект анализа	Сорбент	Состав подвижной фазы	Детектор	Ссылки
То же	Партисил PXS 10/25 ODS	ацетонитрил — вода (70 : 30)	Ф	[203] ([239, 240, 270, 271, 317])
Продукты гидрирования ПАУ	Лихросорб RP-18	метанол — вода, Г	УФ	[272]
Табачный дым	Микропак С-Н «Вариан»	метанол — вода, Г	УФ	[6]
Загрязнения воздуха	Вайдек 201 TP	ацетонитрил — вода (70 : 30)	Ф	[273]
То же	Финесил C ₁₈ -10	ацетонитрил — вода (70 : 30)	Ф	[274]
»	Лихросорб NH ₂	изооктан	УФ	[142]
»	Нуклеосил 5 NO ₂	изооктан — хлористый метилен (9 : 1)	УФ	[142]
»	Лихросорб RP-18	ацетонитрил — вода (85 : 15)	УФ	[142] ([9, 81, 118, 119, 176, 187, 192, 205, 275—281])
Загрязнения воды	Лихросорб RP-18	метанол — вода (85:15)	Ф	[282]
То же	PAC 254-400 «Контрон»	метанол, ацетонитрил	УФ	[283]
»	Перкин-Эльмер HC-ODS	ацетонитрил — вода, Г	УФ	[201]
»	Перкин-Эльмер HC-ODS	водный раствор ацетонитрила (38%) и метанола (15%)	Ф	[284]
»	Микробондапак C ₁₈	ацетонитрил — вода (80 : 20)	Ф	[285] ([286—290, 309])
Донные отложения морей, морские организмы	Лихросорб RP-18	ацетонитрил — вода, Г	УФ	[291] ([292—295])
Выхлопные газы двигателей	Лихросорб RP-18	ацетонитрил — вода (80 : 20)	УФ	[296]
То же	Зорбакс TM ODS	метанол — вода (8 : 1)	Ф	[85]
»	Сферисорб ODS	метанол — вода, Г	УФ	[297] ([250, 298—300, 316])
Автомобильное топливо	Финесил C ₁₈ -10	ацетонитрил — вода (80 : 20)	Ф	[302]
Ячменный солод	Зорбакс ODS	метанол — ацетонитрил — вода, Г	УФ, Ф	[303]

Обозначения: Г — градиентное элюирование, УФ — ультрафиолетовый детектор, Ф — флуориметрический детектор. В круглых скобках приведена дополнительная литература, которая имеет отношение к объекту анализа.

с различными спектральными методами [6, 252—255], что дает возможность существенно повысить информативность результатов анализа [256].

VI. АНАЛИЗ ПАУ В РАЗЛИЧНЫХ ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

В табл. 3 приведены условия анализа ПАУ, содержащихся в различных объектах окружающей среды. Из табл. 3 видно, что использование адсорбционной хроматографии позволяет решить лишь ограниченный круг задач. Кроме того, весьма существенным недостатком при серийных анализах сложных смесей является большая продолжительность аналитического цикла.

* *
*

Из изложенного в обзоре материала следует, что разделение ПАУ на обращенных фазах, привитых к сферическим частицам широкопористого силикагеля малого диаметра (3—5 мкм) происходит значительно эффективнее (при использовании как неполярных, так и полярных привитых групп и соответствующих элюентов). При изучении ПАУ, входящих в состав нефти, каменноугольной смолы, их продуктов переработки, загрязнений воды и воздуха целесообразно использовать градиентное элюирование. Хорошие результаты получают при совместном применении ультрафиолетового и флуоресцентного детекторов. Компьютерная техника позволяет регистрировать, в частности, УФ-спектры отдельных ПАУ в процессе хроматографического разделения и сравнивать с имеющейся информацией. Для идентификации неизвестных ПАУ развиты методики, в которых ВЭЖХ используют в сочетании с масс-спектрометрией, ПМР, спектроскопией ЯМР¹³C и другими методами. При этом компьютерная техника позволяет свести к минимуму время, затрачиваемое на сопоставление полученных сведений, повысить точность аналитических определений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хроматографический анализ окружающей среды/Под ред. Березкина В. Г. М.: Химия, 1979.
2. Polynuclear Aromatic Hydrocarbons: Physical and Biological Chemistry/Ed. by Cook M. New York: Springer — Verlag, 1982.
3. Шабад Л. М. Комплексный глобальный мониторинг загрязнений окружающей природной среды. Тр. II Междунар. симп. Тбилиси, 1982, с. 69.
4. Янышева Н. Я., Киреева И. С., Донина И. Л., Хесина А. Я., Нагорный П. А. В сб.: Гигиена населенных мест. Киев: Наук. думка, 1983, т. 22, с. 50.
5. Bartle K. D., Lee M. L., Wise S. A. Chem. Soc. Rev., 1981, v. 10, p. 113.
6. Snook M. E., Severson R. F., Arrendale R. F., Higman H. C., Chortyk O. T. Beitr. Tabakforsch. Int., 1978, B. 9, S. 222.
7. Андрюков В. П. Тр. Ин-та прикл. геофиз. Гос. ком. СССР по гидромет. и контр. прир. среды, 1982, т. 41, с. 71.
8. Шилина А. И. Комплексный глобальный мониторинг загрязнений окружающей природной среды. Тр. II Междунар. симп. Тбилиси, 1982, с. 238.
9. Grosjean D. Atmos. Environ., 1983, v. 17, p. 2565.
10. Король А. Н., Лысюк Л. С. Журн. аналит. химии, 1979, т. 34, с. 577.
11. White C. M. Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem., 1982, v. 27, p. 185; C. A., 1984, v. 100, 88221.
12. Herod A. A. J. Inst. Fuel, 1978, v. 51, p. 164.
13. Knox J. H. Rev. Analyt. Chem. (London), 1979, p. 209.
14. Яшин Я. И. Журн. аналит. химии, 1982, т. 37, с. 2043.
15. Nomura A., Morita Y., Kogure Y. Kagaku Kagaku Shiryō, 1982, v. 17, № 1, p. 7; C. A., 1982, v. 97, 219096.
16. Dorner W. G. Labor. Praxis, 1982, B. 6, S. 584, 856, 858.
17. Wise S. A. In: Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, v. 2/Ed. by Bjorseth A., Ramdahl T. N. Y.: Marcel Dekker, 1985, p. 113.
18. Environmental Systems Analysis and Management/Ed. by Rinaldi S. Amsterdam: North-Holland Publ. 1982.
19. Keith L. H. Identification and Analysis of Organic Pollutants in Water. Ann Arbor (Michigan): Ann Arbor Science Publ., 1977.
20. Энгельгардт Х. Жидкостная хроматография при высоких давлениях. М.: Мир, 1980.

21. Snyder L. R., Kirkland J. J. *Introduction to Modern Liquid Chromatography*. N. Y.: John Wiley 1979.
22. Киселев А. В., Яшин Я. И. Адсорбционная газовая и жидкостная хроматография. М.: Химия, 1979.
23. Луговик Б. А. Жидкостная хроматография под высоким давлением. Томск: Изд. ТомГУ, 1978.
24. High Performance Liquid Chromatography. *Advances and Perspectives*, v. 1/Ed. by Horvath C. N. Y.: Acad. Press, 1980.
25. Halsz I., Maldener G. *Anal. Chem.*, 1983, v. 55, p. 1842.
26. Fusita K., Shimokobe I., Nakazima F. *J. Chem. Soc. Japan. Chem. and Ind. Chem.*, 1975, v. 8, p. 1348.
27. Dzido T., Soczewinski E. *J. High Resolut. Chromatogr.*, 1979, № 2, p. 88.
28. Coq B., Nicolas J. P., Lamotte A., Porthault M. *J. Chromatogr.*, 1974, v. 97, p. 137.
29. Siouffi A. M., Guillemonat A., Guiochon G. *Ibid.*, 1977, v. 137, p. 35.
30. Soczewinski E., Golkiewicz W. *Ibid.*, 1976, v. 118, p. 91.
31. Hurtubise R. J., Allen T. W., Hussain A., Silver H. F. *Amer. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.*, 1981, v. 26, p. 55; *C. A.*, 1982, v. 97, 130370.
32. Strubert W. *Chromatographia*, 1973, v. 6, p. 205.
33. Popl M., Dolansky V., Mostecky J. *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 1974, v. 39, p. 1836.
34. Kubin M., Porsch B., Spaček P., Vozka S. *Chem. prumysl.*, 1980, v. 30/55, p. 483.
35. Peichang L., Xiuzhen L., Yukuei Z. *J. High Resolut. Chromatogr.*, 1980, v. 3, p. 609.
36. Артемова А. А., Карапетьян Ш. А., Никитин Ю. С. Молекулярная жидкостная хроматография. I Всесоюз. симп. Тез. докл. Черногловка, 1979, с. 9.
37. Никитин Ю. С. Жидкостная хроматография. II Всесоюз. симп. Тез. докл. Черногловка, 1982, с. 13.
38. Popl M., Dolansky V., Mostecky J. *J. Chromatogr.*, 1974, v. 91, p. 649.
39. Thibert M. *Rev. Inst. Mexicano Petrol.*, 1980, v. 12, № 4, p. 42.
40. Engelhardt H., Wiedemann H. *Anal. Chem.*, 1973, v. 45, p. 1641.
41. Markowski W., Dzido T., Wawrzynowicz T. *Polish. J. Chem.*, 1978, v. 52, p. 2063.
42. Folestad S., Johnson L., Josefsson B., Galle B. *Anal. Chem.*, 1982, v. 54, p. 925.
43. Азеев А. Н., Киселев А. В., Яшин Я. И. Молекулярная жидкостная хроматография. I Всесоюз. симп. Тез. докл. Черногловка, 1979, с. 18.
44. Холина В. В. Там же, с. 27.
45. Loheac J., Martin M., Guiochon G. *Analysis*, 1973, v. 2, p. 168.
46. Halsz I., Engelhardt H., Groh R., Vogtel P. *Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochem.*, 1977, B. 30, S. 88.
47. Закупра В. А. *Журн. аналит. химии*, 1983, т. 38, с. 280.
48. Muller H. *GIT Lab.-Med.*, 1983, v. 6, Suppl. № 3, p. 43.
49. Muller J. *VDI-Berichte.*, 1980, B. 358, S. 133.
50. Punčochařova J., Vodička L., Kříž J. *J. Chromatogr.*, 1983, v. 267, p. 222.
51. Аратскова А. А., Азеев А. Н., Антилогов Ю. Е., Алексеева Т. В., Липштейн А. Р., Маргулис М. А., Яшин Я. И. *Нефтехимия*, 1982, т. 22, с. 309.
52. Klimisch H.-J. *J. Chromatogr.*, 1973, v. 83, p. 11.
53. Klimisch H.-J. *Anal. Chem.*, 1973, v. 45, p. 1960.
54. Перцовский А. Л., Линне Ю. А. Молекулярная жидкостная хроматография. I Всесоюз. симп. Тез. докл. Черногловка, 1979, с. 20.
55. Popl M., Dolansky V., Coupek J. *J. Chromatogr.*, 1977, v. 130, p. 195.
56. Jaworski W. *Chem. Anal. (PRL)*, 1980, v. 25, p. 167.
57. Козак В. А., Закупра В. А. *Журн. аналит. химии*, 1981, т. 36, с. 325.
58. Gvozdevich T. N., Kiselev A. V., Yachin Ya. I. *J. Chromatogr.*, 1976, v. 116, p. 63.
59. Grant D. W., Meiris R. B., Hollis M. G. *Ibid.*, 1974, v. 99, p. 721.
60. Colin H., Guiochon G. *J. Chromatogr.*, 1976, v. 126, p. 43.
61. Gilbert M. T., Knox J. H., Kaur B. *Chromatographia*, 1982, v. 16, p. 138.
62. Novotny M. *Kemia-Kemi*, 1982, v. 9, p. 667.
63. Thoms R., Zander M. *Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochem.*, 1977, B. 30, S. 403.
64. Jandera P., Churacek J. In: *Advances in Chromatographia*, v. 19, New York — Basel: Marcel Dekker, 1984, p. 125.
65. Dreyer B. *GIT Lab.-Med.*, 1983, v. 6, Suppl. № 3, p. 49.
66. Hennion M. C., Picard C., Caude M. *J. Chromatogr.*, 1978, v. 166, p. 21.
67. Sonnefeld W. J., Zoller W. H., May W. E. *Anal. Chem.*, 1983, v. 55, p. 275.
68. Wise S. A., May W. E. *Anal. Chem.*, 1983, v. 55, p. 1479.
69. Sleight R. B. *J. Chromatogr.*, 1973, v. 83, p. 31.
70. Colin H., Guiochon G. *Ibid.*, 1977, v. 141, p. 289.
71. Blumer G.-P., Zander M. *Fresenius Z. anal. Chem.*, 1977, B. 288, S. 277.
72. Locke D. C. *J. Chromatogr.*, 1974, v. 12, p. 433.
73. Wise S. A., Bonnett W. J., Guenther F. R., May W. E. *J. Chromatogr. Sci.*, 1981, v. 19, p. 457.
74. Schabron J. F., Hurtubise R. J., Silver H. F. *Anal. Chem.*, 1977, v. 49, p. 2253.
75. Hurtubise R. J., Allen T. W., Silver H. F. *J. Chromatogr.*, 1982, v. 235, p. 517.
76. Hasan M. N., Jurs P. C. *Anal. Chem.*, 1983, v. 55, p. 263.
77. Jinno K., Kawasaki K. *Chromatographia*, 1983, v. 17, p. 445.
78. Wise S. A., Bonnett W. J., May W. E. In: *Polynuclear Aromatic Hydrocarbons. Chemistry and Biological Effects*/Ed. by Bjorseth A., Dennis A. J. Columbus (Ohio): Battelle Press, 1980.
79. Ogan K., Katz E. *J. Chromatogr.*, 1980, v. 188, p. 115.
80. Colmsjo A. L., McDonald J. C. *Chromatographia*, 1980, v. 13, p. 350.

81. Wise S. A., Sander L. C., May W. E. J. Liquid Chromatogr., 1983, v. 6, p. 2709.
82. Ogan K., Katz E. Ibid., 1980, v. 3, p. 1151.
83. Yamauchi Y., Kumanotani J. J. Chromatogr., 1981, v. 210, p. 512.
84. Wise S. A., Sander L. C., May W. E. J. Liquid Chromatogr., 1983, v. 6, p. 2709.
85. Nielsen T. J. Chromatogr., 1979, v. 170, p. 147.
86. Suprynowicz Z., Buszewski B., Lodkowski R., Trociewicz J. Chem. Anal. (PRL), 1980, v. 25, p. 749.
87. Issaq H. J., Gourley R. E. J. Liquid Chromatogr., 1983, v. 6, p. 1375.
88. Buszewski B., Suprynowicz Z., Lodkowski R., Nasuto R. Ibid., 1981, v. 26, p. 685.
89. Slavin W., Williams A. T. R., Adams R. F. UV Spectrom. Group Bull., 1977, № 5, p. 21.
90. Van Noort P. C. M., Wondergem E. Anal. Chim. Acta, 1985, v. 172, p. 335.
91. Tomkins B. A., Reagan R. R., Caton J. E., Griest W. H. Anal. Chem., 1981, v. 53, p. 1213.
92. Wolf J. P. Ibid., 1973, v. 45, p. 1248.
93. Wirth M. J., Hahn D. A., Holland R. A. Ibid., 1983, v. 55, p. 787.
94. Walters F. H. Anal. Letters, 1983, v. A16, p. 421.
95. Okamoto M., Yamada F. J. Chromatogr., 1982, v. 247, p. 167.
96. Suprynowicz Z., Buszewski B. Chem. Anal. (PRL), 1981, v. 26, p. 333.
97. Dorner W. G. Chem. Rundschau (Schweiz), 1982, B. 35, S. 17.
98. Armstrong D. W., Henry S. J. J. Liquid Chromatogr., 1980, v. 3, p. 657.
99. Whitehouse B. G. Chemosphere, 1982, p. 689; C. A., 1982, v. 97, 157851.
100. Caudill W. L., Novotny M. V., Wightman R. M. J. Chromatogr., 1983, v. 261, p. 415.
101. Guiochon G., Krstulovic A., Colin H. Ibid., 1983, v. 265, p. 159.
102. Vonach B., Schomburg G. Ibid., 1978, v. 149, p. 417.
103. Deege A., Heinecke B., Schomburg G. Chromatographia, 1982, v. 15, p. 65.
104. Hansen S. H., Helboe P., Lund U. J. Chromatogr., 1983, v. 270, p. 77.
105. Chmielewicz J., Sawatzky H. J. Chromatogr. Sci., 1979, v. 17, p. 245.
106. Peaden P. A., Lee M. L., Hirata Y., Novotny M. Anal. Chem., 1980, v. 52, p. 2268.
107. Colin H., Eon C., Guiochon G. J. Chromatogr., 1976, v. 122, p. 223.
108. Scott R. P. W., Kucera P. Anal. Chem., 1973, v. 45, p. 749.
109. Rigeon P. J. Spectrophotometry Chromatography Analytical News, 1975, № 6, p. 22.
110. Abott S. R., Berg J. R., Achener P., Stevenson R. L. J. Chromatogr., 1976, v. 126, p. 421.
111. Kirkland J. J. Chromatographia, 1975, v. 8, p. 661.
112. Sonnefeld W. J., Zoller W. H., May W. E., Wise S. A. Anal. Chem., 1982, v. 54, p. 723.
113. Smith T. R., Strickler V. A. J. High Resolut. Chromatogr., 1980, v. 3, p. 634.
114. Thoms R., Zander M. Fresenius Z. anal. Chem., 1976, B. 282, S. 443.
115. Haddock J. D., Landrum P. F., Glesy J. P. Anal. Chem., 1983, v. 55, p. 1197.
116. Liquid Chromatography. Woburn (Massachusetts): Rainin Instrument Co., 1982, p. 13.
117. Issaq H. J., Janini G. M., Poehland B., Shipe R., Muschin G. M. Chromatographia, 1981, v. 14, p. 655.
118. Polyaromatic Hydrocarbon Analysis. Milford (Massachusetts): Waters Assoc., 1981, № 10.
119. Ogawa I., Christwell C. D. Anal. Chem., 1982, v. 54, p. 146.
120. Parris N. A. J. Chromatogr., 1978, v. 157, p. 161.
121. Di Cesare J. L., Dong M. W., Etlre L. S. Chromatographia, 1981, v. 14, p. 257.
122. Hirose A., Wiesler D., Novotny M. Ibid., 1984, v. 18, p. 239.
123. Felscher D., Stein G. Z. Chem., 1979, B. 19, S. 303.
124. Katz E., Ogan K. Chromatogr. Newsletters, 1980, v. 8, p. 20.
125. Johnson H. J., Cernosek S. F., Gutierrez-Cernosek R. M. J. Chromatogr., 1979, v. 177, p. 297.
126. Lee M. L., Novotny M. V., Bartle K. D. Analytical Chemistry of Polycyclic Aromatic Compounds. N. Y.: Acad. Press, 1981.
127. Chmielewicz J., George A. E. Anal. Chem., 1980, v. 52, p. 1154.
128. Snyder L. R., Schunk T. C. Ibid., 1982, v. 54, p. 1764.
129. Lunne Ю. А., Перцовский А. Л. Хроматография в биологии и медицине. Тез. докл. I Всесоюз. конф. М., 1983, с. 30.
130. Abott S. R. J. Chromatogr. Sci., 1980, v. 18, p. 540.
131. Karlesky D., Shelly D. C., Warner I. M. J. Liquid Chromatogr., 1983, v. 6, p. 471.
132. Gorbachevsky A. Ya., Kiselev A. V., Nikilin Yu. S., Pyatygin A. A. Chromatographia, 1985, v. 20, p. 533.
133. Saint-Yriex A., Amoriroux J. Bull. Soc. chim. France, 1982, part 1, № 5—6, p. 225.
134. Mourey T. H., Siggia S., Uden P. C., Crowley R. J. Anal. Chem., 1980, v. 52, p. 885.
135. Wise S. A., Chesler S. N., Hertz H. S., Hilpert L. R., May W. E. Ibid., 1977, v. 49, p. 2306.
136. Liphord K. G. Chromatographia, 1980, v. 13, p. 603.
137. Garriques P., Lamotte M., Ewald M., Joussot-Dubien J. Compt. rend., 1981, Ser. 2, t. 293, p. 567.
138. Sauerland H. D., Stadelhofer J., Thoms R., Zander M. Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochem., 1977, B. 30, S. 215.
139. Blumer G.-P., Gundermann K.-D., Zander M. Chem. Ber., 1976, B. 109, S. 1991.
140. Lewis J. C., Didchenko R. «Carbon-76», II Intern. Symp. Kohlen-Stofftag, Baden-Baden, 1976, B. 27, S. 385.

141. *Blumer G.-P., Thoms R., Zander M.* Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochem., 1978, B. 31, S. 197.
142. *Lankmayr E. P., Muller K. J.* Chromatogr., 1979, v. 170, p. 139.
143. *Lochmuller C. H., Amoss C. W.* Ibid., 1975, v. 108, p. 85.
144. *Lochmuller C. H., Rydall R. R., Amoss C. W.* Ibid., 1979, v. 178, p. 298.
145. *Martin S. A., Lough W. J., Bryan D. G. J.* High Resolut. Chromatogr., 1980, v. 3, p. 33.
146. *Mondek L., Minarik M., Malek J. J.* Chromatogr., 1979, v. 178, p. 427.
147. *Hunt D. C., Wild P. J., Crosby N. T.* Ibid., 1977, v. 130, p. 320.
148. *Eppert G., Schinke I.* Ibid., 1983, v. 260, p. 305.
149. *Jinno K., Kawasaki K.* Chromatographia, 1984, v. 18, p. 44.
150. *Halasz I., Endeke R., Asshauer J. J.* Chromatogr., 1975, v. 112, p. 37.
151. *Verzele M., Dewaele C. J.* High Resolut. Chromatogr., 1982, v. 5, p. 245.
152. *Барем Г. Н., Болванов Ю. А., Грачев М. А., Каргальцев В. В., Комарова Н. И., Кузьмин С. В., Купер Э. А., Перельройзен М. П.* Микроколоночная жидкостная хроматография с многоволновой фотометрической детекцией. Микроколоночный жидкостный хроматограф «Обь-4». Новосибирск. Препринт 83-90 Ин-та ядерной физики СО АН СССР, 1983.
153. *Yang F. J. J.* High Resolut. Chromatogr., 1983, v. 6, p. 348.
154. *Takeuchi T., Ishii D., Saito A., Ohki T.* Ibid., 1982, v. 5, p. 91.
155. *Takeuchi T., Ishii D.* Ibid., 1983, v. 6, p. 682.
156. *Takeuchi T., Ishii D. J.* Chromatogr., 1982, v. 244, p. 23.
157. *Yang F. J.* Ibid., 1982, v. 236, p. 265.
158. *Ishii D.* Bunseki, 1977, № 31, p. 444.
159. *Hirata Y., Novotny M. J.* Chromatogr., 1979, v. 186, p. 521.
160. *Hirata Y., Novotny M., Peaden P. A., Lee M. L.* Anal. Chim. Acta, 1981, v. 127, p. 55.
161. *Novotny M.* Anal. Chem., 1981, v. 53, p. 1294A.
162. *Takeuchi T., Ishii D. J.* High Resolut. Chromatogr., 1983, v. 6, p. 631.
163. *Van der Wal S. J., Yang F. J.* Ibid., 1983, v. 6, p. 216.
164. *Schwartz H. E., Karger B. L., Kucera P.* Anal. Chem., 1983, v. 55, p. 1752.
165. *Peaden P. A., Lee M. L. J.* Liquid Chromatogr., 1982, v. 5, Suppl. 2, p. 179.
166. *Geze D. R., Board R. D., McManigill D.* Anal. Chem., 1982, v. 54, p. 736.
167. *Lauer H. H., McManigill D., Board R. D.* Ibid., 1983, v. 55, p. 1370.
168. *Richard D., Fjeldsted J. C., Lee M. L. J.* Chromatogr., 1982, v. 247, p. 231.
169. *Jentoft R. E., Gouw T. H.* Anal. Chem., 1976, v. 48, p. 2195.
170. *Peaden P. A., Fjeldsted J. C., Lee M. L., Springston S. R., Novotny M.* Ibid., 1982, v. 54, p. 1090.
171. *Novotny M.* Anal. Chem., 1983, v. 55, p. A1308.
172. *Беленький Б. Г., Ганкина Э. С., Мальцев В. Г.* Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1983, т. 28, с. 43.
173. *Berezkin V. G., Chernysheva T. Yu., Bolotov S. L.* J. Chromatogr., 1982, v. 251, p. 227.
174. *Halasz I., Vogtel P.* Ibid., 1977, v. 142, p. 241.
175. *Krstulovic A. M., Rosie D. M., Brown P. R.* Anal. Chem., 1976, v. 48, p. 1383.
176. *Fechner D., Seifert B.* Fresenius Z. anal. Chem., 1978, B. 292, S. 193.
177. *Smillie R. D., Wang D. T., Meresz O. J.* Environ. Sci. Health, 1978, v. A13, p. 47.
178. *Yost R., Stoveken J., MacLean W. J.* Chromatogr., 1977, v. 134, p. 73.
179. *Sorrell R. K., Reding R.* Ibid., 1979, v. 185, p. 655.
180. *Readman J. W., Brown L., Rhead M. M.* Analyst (London), 1981, v. 106, p. 122.
181. *Di Cesare J. L., Ettre L. S. J.* Chromatogr., 1982, v. 251, p. 1.
182. *Boden H. J.* Chromatogr. Sci., 1976, v. 14, p. 391.
183. *Halket J. M. J.* High Resolut. Chromatogr., 1978, v. 4, p. 197.
184. *Klatt L. N. J.* Chromatogr. Sci., 1979, v. 17, p. 225.
185. *James G. E.* Spectra 2000 (France), 1981, v. 9, № 5, p. 21.
186. *Majors R. E., Barth H. G., Lochmuller C. H.* Anal. Chem., 1982, v. 54, p. 323R.
187. *Krstulovic A. M., Rosie D. M., Brown P. R.* Amer. Lab., 1977, v. 9, p. 11.
188. *Grimalt J., Albaiges J.* Afinidad, 1983, v. 40, № 385, p. 223.
189. *Blümer G.-P., Zander M.* Fresenius Z. anal. Chem., 1979, B. 296, S. 409.
190. *Паалме Л. П., Урбас Э. Р., Кюлик Э. А., Курсо У. Э.* Хроматография в биологии и медицине. Тез. докл. I Всесоюз. конф. М., 1983, с. 33.
191. *May W. E., Wise S. A.* Anal. Chem., 1984, v. 56, p. 225.
192. *Nielsen T.* Ibid., 1983, v. 55, p. 286.
193. *Malcolme-Lawes D. J., Warwick P. J.* Chromatogr., 1982, v. 240, p. 297.
194. *Denton M. S., De Angelis T. P., Yacynych A. M., Heineman W. R., Gilbert T. W.* Anal. Chem., 1976, v. 48, p. 20.
195. *McDowell A. E., Pardue H. L.* Ibid., 1977, v. 49, p. 1171.
196. *Dessy R. E., Reynolds W. D., Nunn W. G., Titus C. A., Moler G. F. J.* Chromatogr., 1976, v. 126, p. 347.
197. *Milano M. J., Lam S., Grushka E.* Ibid., 1976, v. 125, p. 315.
198. *Johnson E., Abu-Shumays A., Abott S. R.* Ibid., 1977, v. 134, p. 107.
199. *Костюковский Я. Л., Меламед Д. Б.* Журн. аналит. химии, 1982, т. 37, с. 701.
200. *Slavin W., Rhys Williams A. T., Adams R. F. J.* Chromatogr., 1977, v. 134, p. 121.
201. *Ogan K., Katz E., Slavin W.* Anal. Chem., 1979, v. 51, p. 1315.
202. *Richardson J. H., Ando M. E.* Ibid., 1977, v. 49, p. 955.
203. *Richardson J. H., Larson K. M., Haugen G. R., Johnson D. C., Clarkson J. E.* Anal.

- Chim. Acta, 1980, v. 116, p. 407.
204. Seizinger D. E. Trends in Fluorescence, 1978, v. 1, p. 9.
 205. Wheals B. B., Vaughan C. G., Whitehouse M. J. J. Chromatogr., 1975, v. 106, p. 109.
 206. Sinclair N. M., Frost B. E. Analyst (London), 1978, v. 103, p. 1199.
 207. Durand J. P., Petroff N. J. Chromatogr., 1980, v. 190, p. 85.
 208. Hertz H. S., Brown J. M., Chesler S. N., Guenther F. R., Hilpert L. R., May W. E., Parris R. M., Wise S. A. Anal. Chem., 1980, v. 52, p. 1650.
 209. Brown J. M., Wise S. A., May W. E. J. Environ. Sci. Health, 1980, v. A15, p. 613.
 210. Crosby N. T., Hunt D. C., Philp L. A., Patel I. Analyst (London), 1981, v. 106, p. 135.
 211. Ogan K., Katz E., Porro T. J. J. Chromatogr. Sci., 1979, v. 17, p. 597.
 212. Christensen R. G., May W. E. J. Liquid Chromatogr., 1978, v. 1, p. 385.
 213. Sigvardson K. W., Birks J. W. Anal. Chem., 1983, v. 55, p. 432.
 214. Hino A., Yamada S., Nagamura T., Ogawa T. Bunseki kagaku, 1984, v. 33, p. E393.
 215. Sepaniak M. J., Yeung E. S. J. Chromatogr., 1981, v. 211, p. 95.
 216. Volgtman E., Winefordner J. D. Anal. Chem., 1982, v. 54, p. 1834.
 217. Yamada S., Kato K., Ogawa T. Bunseki Kagaku, 1982, v. 31, p. E247.
 218. Malcolm-Lawes D. J. UV Spectrom. Group Bull., 1980, part 2, № 8, p. 51.
 219. Armstrong D. W., Hinze W. L., Bui K. H., Singh H. N. Anal. Letters, A, 1981, v. 14, № 19, p. 1659.
 220. Konash P. L., Wise S. A., May W. E. J. Liquid Chromatogr., 1981, v. 4, p. 1339.
 221. Dreeskamp H., Koch E., Zander M. Z. Naturforsch., A, 1975, B. 30, S. 311.
 222. Su Syang V., Lai E. P. C., Winefordner J. D. Anal. Letters, A, 1982, v. 14, № 5, p. 439.
 223. Jadamec J. R., Saner W. A., Talmi Y. Anal. Chem., 1977, v. 49, p. 316.
 224. Shelly D. C., Ilger W. A., Fogarty M. P., Warner I. M. Altex Chromatogramm, 1979, № 3, p. 4.
 225. Arpino P. J., Guiochon G. Anal. Chem., 1979, v. 51, p. 682A.
 226. Games D. E. Proc. Anal. Div. Chem. Soc., 1980, v. 17, p. 110.
 227. McFadden W. H. J. Chromatogr. Sci., 1980, v. 18, p. 97.
 228. Bjorseth A. VDI-Berichte, 1980, B. 358, S. 81.
 229. Schäfer K. H., Leusen K. J. Chromatogr., 1981, v. 206, p. 245.
 230. Smith R. W., Games D. E., Noel S. F. Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 1983, v. 48, p. 327.
 231. Apffel J. A., Brinkman U. A. Th., Frei R. W. Anal. Chem., 1983, v. 55, p. 2280.
 232. Takeuchi T., Hirata Y., Ohumura Y. Ibid., 1978, v. 50, p. 660.
 233. McFadden W. H. J. Chromatogr. Sci., 1979, v. 17, p. 2.
 234. Blakley C. R., McAdams M. J., Vestal M. L. Adv. Mass. Spectrom. (Proc.), 1980, v. 8B, p. 1616.
 235. Christensen R. G., Hertz H. S., Meislman S., White E. Anal. Chem., 1981, v. 53, p. 171.
 236. Blakley C. R., McAdams M. J., Vestal M. L. J. Chromatogr., 1978, v. 158, p. 261.
 237. Dark W. A., McFadden W. H., Bradford D. L. J. Chromatogr. Sci., 1977, v. 15, p. 454.
 238. Dark W. A., McFadden W. H. Ibid., 1978, v. 16, p. 289.
 239. Boduszynski M. M., Hurtubise R. J., Allen T. W., Silver H. F. Anal. Chem., 1983, v. 55, p. 225.
 240. Boduszynski M. M., Hurtubise R. J., Allen T. W., Silver H. F. Ibid., 1983, v. 55, p. 232.
 241. Games D. E. Advances in Chromatographia, v. 18. N. Y.: Marcel Dekker, 1983, p. 1.
 242. Haw J. F., Glass T. E., Hausler D. M., Motell E., Dorn H. C. Anal. Chem., 1980, v. 52, p. 1135.
 243. Johnson C. C., Taylor L. T. Ibid., 1983, v. 55, p. 436.
 244. Barber H. H., Seese N. F. J. Chromatogr. Sci., 1981, v. 19, p. 607.
 245. Rietz E. B. Anal. Letters, 1979, v. A12, p. 143.
 246. Romanowski T., Funcke W., König J., Balfanz E. Anal. Chem., 1982, v. 54, p. 1285.
 247. Ogawa I., Chriswell C. D. Ibid., 1982, v. 54, p. 146.
 248. Chesler N. US Dep. Commer. Nat. Bul. Stand. Spec. Publ., 1980, № 572, v. 63.
 249. Radke M., Schaefer R. G., Leythaeuser D., Teichmüller M. Geochim. Cosmochim. Acta, 1980, v. 44, p. 1787.
 250. Schuetzle D., Lee F. S. C., Prater T. J., Tejada S. B. Int. J. Environ. Anal. Chem., 1981, v. 2, p. 93.
 251. Schmid E. R., Bachlechner G., Varmuza K., Klus H. Fresenius. Z. anal. Chem., 1985, B. 322, S. 213.
 252. Novotny M., Lee M. L., Bartle K. D. J. Chromatogr. Sci., 1974, v. 12, p. 606.
 253. Lee M. L., Novotny M., Bartle K. D. Anal. Chem., 1976, v. 48, p. 1566.
 254. Dmitrikov V. P., Fedorov Yu. V., Nabivach V. M. Chromatographia, 1984, v. 18, p. 28.
 255. Беликов А. Б., Другов Ю. С. Журн. аналит. химии, 1981, т. 36, с. 1624.
 256. Bylina A., Gluzinski L., Lesniak K., Radwanski B., Penczek P. A. Chromatographia, 1983, v. 17, p. 132.
 257. Robinson J. L., Griffith P. E., Salas D. S., Sam G. E. Anal. Chim. Acta, 1983, v. 149, p. 11.
 258. Garrigues P., Ewald M. Anal. Chem., 1983, v. 55, p. 2155.
 259. Radke M., Willsch H., Welte D. H. Ibid., 1980, v. 52, p. 406.
 260. Ecking W., Trung B., Radeglia R., Gross U. Chromatographia, 1982, v. 16, p. 178.
 261. Grizzle P. L., Thomson J. S. Anal. Chem., 1982, v. 54, p. 1071.
 262. Grant D. W., Meiris R. B. J. Chromatogr., 1977, v. 142, p. 339.
 263. Such Ch., Brule B., Baluja-Santos C. Bull. Ila. Lab. ponts et Chaussees, 1977, № 12, p. 101.

264. Vaughan C. G., Wheals B. B., Whitehouse M. J. *J. Chromatogr.*, 1973, v. 78, p. 203.
265. Яп. пат. 82 28, 253 (1982); C. A., 1982, v. 97, 8974.
266. Matsunaga A. *Anal. Chem.*, 1983, v. 55, p. 1375.
267. Ruckmick S. C., Hurtubise R. J. *J. Chromatogr.*, 1985, v. 331, p. 55.
268. Ogan K., Katz E. *Anal. Chem.*, 1982, v. 54, p. 169.
269. Allen T. W., Hurtubise R. J., Silver H. F. *Anal. Chim. Acta*, 1982, v. 141, p. 411.
270. Rusin A. *Chem. Anal. (PRL)*, 1977, v. 22, p. 255.
271. Amateis P. G., Taylor L. T. *Chromatographia*, 1983, v. 17, p. 431.
272. Jira T., Trolitzsch Ch. *J. Chem.*, 1983, v. 23, p. 341.
273. Golden C., Sawicki E. *Anal. Letters*, 1978, v. A11, p. 1051.
274. Suga K., Ishiguro T., Matsushita H. *J. Japan. Soc. Air Pollut.*, 1982, v. 17, p. 117.
275. May W. E., Chesler S. N., Cram S. P., Gump B. H., Hertz H. S., Enagonio D. P., Dyszel S. M. *J. Chromatogr. Sci.*, 1975, v. 13, p. 535.
276. Roumeliotis P., Unger K. K., Tesarek G., Mühlberg E. *Fresenius Z. anal. Chem.*, 1979, B. 298, S. 241.
277. Dong M., Locke D. C., Ferrand E. *Anal. Chem.*, 1976, v. 48, p. 368.
278. Fox M. A., Staley S. W. *Ibid.*, 1976, v. 48, p. 992.
279. Morlin Z., Kertesz M., Madlerne K. A. *Egeszsegstudomány*, 1978, v. 22, p. 370.
280. Muller J., Rohbock E. *Talanta*, 1980, v. 27, p. 673.
281. Matsushita H., Koyano M. *Japan. J. Ind. Health*, 1980, v. 22, p. 392.
282. Eisenbeis F., Hein H., Jöster R., Naundorf G. *Chem.-Techn. (BRD)*, 1977, B. 6, S. 227.
283. Fischer R. *Fresenius Z. anal. Chem.*, 1982, B. 311, S. 109.
284. Ogan K., Katz E., Slavin W. *J. Chromatogr. Sci.*, 1978, v. 16, p. 517.
285. Furuta N., Otsuki A. *Anal. Chem.*, 1983, v. 55, p. 2407.
286. May W. E., Wasik S. P., Freeman D. H. *Ibid.*, 1978, v. 50, p. 175.
287. Symons R. K., Crick I. *Anal. Chim. Acta*, 1983, v. 151, p. 237.
288. Szepešy L., Czencz M. *Period Polytechn. Chem. Eng.*, 1980, v. 24, p. 123.
289. Rump H. H. *Fresenius Z. anal. Chem.*, 1984, B. 319, S. 165.
290. Choudhury D. R., Bush B. *Anal. Chem.*, 1981, v. 53, p. 1351.
291. Takami K., Ishitani H., Kuge Y., Asada S. *J. Chem. Soc. Japan, Chem. and Ind. Chem.*, 1979, № 2, p. 223.
292. Dunn B. *Chromator. Newsletters*, 1980, v. 8, p. 10.
293. Black J. J., Dymerski P. P., Zapisek W. F. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 1979, v. 22, p. 278.
294. Hanus J. P., Guerrero H., Biehl E. R., Kenner C. T. *J. Assoc. Offic. Anal. Chem.*, 1979, v. 62, p. 29.
295. Ирха Н. И., Урбас Э. Р., Курсо У. Э., Кюлик Э. А. *Хроматография в биологии и медицине. Тез. докл. I Всесоюз. конф. М.*, 1983, с. 27.
296. Никитин Ю. С., Пятагин А. А. *Тез. докл. III Всесоюз. симп. по молекулярной жидкостной хроматографии. Рига*, 1984, с. 28.
297. Colmsjö A., Stenberg U. *Anal. Chem.*, 1979, v. 51, p. 145.
298. Engelhardt H., Böhme W. *Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochem.*, 1975, B. 28, S. 148.
299. Levine S. P., Skewes L. M. *J. Chromatogr.*, 1982, v. 235, p. 532.
300. Doran T., McTaggart N. G. *J. Chromatogr. Sci.*, 1974, v. 12, p. 715.
301. Козлова Л. М., Клявня Э. Р., Медне Р. С., Шатц В. Д. *Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим.*, 1985, № 4, с. 412.
302. Saito T., Yamamoto H., Yanagisawa S., Shirai T. *Bunseki Kagaku*, 1983, v. 32, p. 551.
303. Joe F. L., Salemme J., Fazio T. *J. Assoc. Offic. Anal. Chem.*, 1982, v. 65, p. 1395.
304. Dark W. A. *J. Liquid Chromatogr.*, 1983, v. 6, p. 325.
305. Novotny M., Springston S. R. *J. Chromatogr.*, 1984, v. 289, p. 417.
306. Fjeldsted J. C., Richter B. E., Lackson W. P., Lee M. L. *Ibid.*, 1983, v. 279, p. 423.
307. Hirata Y., Jinno K. *J. High Resolut. Chromatogr.*, 1983, v. 6, p. 196.
308. Takeuchi T., Kitamura H., Spitzer T., Ishii D. *Ibid.*, 1983, v. 6, p. 666.
309. Slais K., Kourilova D., Krejci M. *J. Chromatogr.*, 1983, v. 282, p. 363.
310. Takeuchi T., Ishii D., Nakanishi A. *Ibid.*, 1983, v. 281, p. 73.
311. Takeuchi T., Ishii D. *Ibid.*, 1983, v. 279, p. 439.
312. Scott R. P. W., Kucera P. *Ibid.*, 1979, v. 185, p. 27.
313. Jinno K., Okamoto M. *Chromatographia*, 1984, v. 18, p. 495.
314. Drouen A. C. J. H., Billiet H. A. H., Galan L. D. *Anal. Chem.*, 1985, v. 57, p. 962.
315. Kiselev A. V., Nazarova V. I., Shcherbakova K. D. *Chromatographia*, 1984, v. 18, p. 183.
316. Tong H. Y., Karasek F. W. *Anal. Chem.*, 1984, v. 56, p. 2129.
317. Lucke R. B., Later D. W., Wright C. W., Chess E. K., Weimer W. C. *Ibid.*, 1985, v. 57, p. 633.
318. Jinno K., Okamoto M. *Chromatographia*, 1984, v. 18, p. 677.

Днепродзержинский индустриальный институт;
 Институт физической химии, Москва;
 Днепропетровский химико-технологический институт