

Методы определения органических веществ в воздухе

В.А.Крылов, П.В.Мосягин, Д.А.Михирев, С.А.Еремин, А.В.Крылов

*Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского, Химический факультет
603950 Нижний Новгород, просп. Гагарина, 23, факс (831)462–3085*

*Институт химии высокочистых веществ Российской академии наук
603950 Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49, факс (831)462–5666*

*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет
119991 Москва, Ленинские горы, факс (495)939–0998*

Обобщены литературные данные, опубликованные в 2005–2009 гг. по разработке новых, а также развитию и применению существующих методов определения различных органических веществ в атмосферном воздухе, воздухе жилых, офисных и производственных помещений, в выдыхаемом воздухе. Особое внимание уделено определению приоритетных и установлению новых загрязняющих примесей. Рассмотрены современные тенденции в оптимизации стадий отбора проб воздуха и концентрирования примесей для снижения пределов их обнаружения. Затронуты вопросы миниатюризации аналитического оборудования и надежности определения органических веществ в воздухе.

Библиография — 150 ссылок.

Оглавление

I. Введение	587
II. Методы определения	588
III. Пробоотбор и концентрирование	588
IV. Идентификация и определение загрязнений	590
V. Вопросы надежности определения загрязнений	596
VI. Заключение	597

В.А.Крылов. Доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической химии химического факультета ННГУ, заведующий лабораторией аналитической химии высокочистых веществ ИХВВ РАН. Телефон: (831)462–7337, e-mail: k658995@mail.ru

П.В.Мосягин. Аспирант кафедры аналитической химии химического факультета ННГУ.

Телефон: (831)465–8995, e-mail: mospv@mail.ru

Д.А.Михирев. Аспирант кафедры химической энзимологии химического факультета МГУ. Телефон: (495)939–4192, e-mail: mikhirev@gmail.com

С.А.Еремин. Доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник той же кафедры. Телефон: (495) 939–4192, e-mail: eremin_sergei@hotmail.com

А.В.Крылов. Аспирант кафедры аналитической химии химического факультета ННГУ.

Телефон: (831)465–8995, e-mail: krylov_alexei@mail.ru

Область научных интересов авторов: аналитическая химия, хроматография, иммунохимические методы анализа, хромато-масс-спектрометрия.

Дата поступления 24 июля 2009 г.

I. Введение

В настоящее время известно свыше 50 миллионов веществ, большинство из которых — органические соединения.¹ Присутствие в воздухе органических веществ, в том числе токсичных, — одна из главных причин обеспокоенности ученых во всем мире. Это связано с неблагоприятным воздействием многих органических веществ и продуктов их разложения на здоровье человека и окружающую среду.² Они являются причиной появления неприятных запахов, вызывают нарушения в органах дыхания и приводят к онкологическим заболеваниям.

Токсичность и другие негативные свойства органических веществ могут проявляться на уровне концентраций 10^{-3} – 10^{-6} мг·м⁻³ (и менее), поэтому для их контроля необходимо использовать наиболее чувствительные методы химического анализа. Большинство опубликованных работ по данной тематике связано с анализом атмосферного воздуха или воздуха рабочей зоны. Меньшее число публикаций относится к анализу воздуха производственных, офисных и жилых помещений.^{3–5} По данным работы⁶, в мире 1.6 млн преждевременных смертельных исходов в год и до 4% всех заболеваний связаны с токсичными соединениями в воздухе жилых помещений. Это вдвое превышает последствия воздействия токсичных соединений в наружном воздухе, и

поэтому контроль внутреннего воздуха — очень важная проблема.⁷ Увеличивается число работ по установлению примесей в выдыхаемом воздухе. Обнаружено несколько тысяч веществ-примесей, среди них углеводороды, альдегиды, сераорганические соединения, этанол, ацетон, ароматические соединения, насыщенные алифатические кислоты и т.д.^{8,9} Анализ выдыхаемого воздуха позволяет получить важные данные о развитии таких заболеваний, как рак легких, диабет, болезни печени, сердечно-сосудистые расстройства, шизофрения.^{10,11} Этот метод контроля имеет неоспоримые преимущества перед соответствующими анализами крови и мочи, так как воздух является более простой матрицей, отбор проб осуществляется неинвазивным путем и контроль может быть непрерывным.

Основные стадии определения загрязняющих веществ в воздухе — отбор проб, эффективное концентрирование примесей, их идентификация, снижение пределов обнаружения и повышение надежности определения. Этим и другим проблемам аналитической химии посвящен ряд обзоров и монографий.^{3–5,8,12–34} В настоящем обзоре, в отличие от ранее опубликованных, рассмотрено применение практически всех высокочувствительных методов (в том числе спектральных и биохимических) определения токсикантов в атмосферном, выдыхаемом воздухе и воздухе жилых и офисных помещений. Более подробно рассмотрены особенности и новые методы определения аэрозольных загрязнений, а также вопросы надежности анализа воздуха различного происхождения. В обзоре обобщены литературные данные, опубликованные в 2005–2009 г.

II. Методы определения

Для определения органических веществ в воздухе используют разнообразные методы. Свойство простых органических веществ — формальдегида, метана, этана, ацетилен — поглощать ИК-излучение позволяет проводить их высокочувствительное определение методами оптико-акустической спектроскопии,³⁵ диодно-лазерной ИК-спектроскопии, ИК-спектроскопии с фурье-преобразованием,^{36–39} и некоторыми другими.^{40,41} При длине оптического пути 0.25–170 м и времени накопления сигнала 1–100 с предел прямого обнаружения примесей достигает $(0.9–1.4) \cdot 10^{-4}$ мг·м⁻³. Методом УФ-спектроскопии с применением криптоновой лампы мощностью 150 Вт при длине оптического пути 250 м определяют формальдегид, бензол и толуол⁴⁰ с пределами обнаружения $(0.5–3.42) \cdot 10^{-3}$ мг·м⁻³. Методы оптической спектроскопии характеризуются высоким быстродействием, что позволяет исследовать изменения в перемещающихся воздушных потоках и проводить непрерывный контроль веществ простой структуры в выдыхаемом пациентами воздухе.

Органические вещества сложного строения определяют методами масс-спектрометрии (МС),³³ ионной подвижности,^{8–18} газовой и жидкостной хроматографии.^{3,4,21} В методе масс-спектрометрии для упрощения спектров примесей и снижения пределов их обнаружения стали применять химическую ионизацию, чаще всего ионизацию с переносом протона в результате ион-молекулярной реакции с H_3O^+ . Ионы H_3O^+ выбраны в качестве реагента из-за большего сродства к протону органических веществ, чем воды. Время формирования сигнала не превышает нескольких секунд, а предел обнаружения примесей составляет $(0.1–1.0) \cdot 10^{-4}$ мг·м⁻³ (см.^{42,43}). Для анализа выдыхаемого воздуха в реальном масштабе времени также использован

МС-метод с химической ионизацией молекул загрязнений.^{44,45} Ионами-предшественниками служили H_3O^+ , NO^+ и O_2^+ , реагирующие с определяемыми веществами. Достигнуты пределы обнаружения примесей на уровне 10^{-3} мг·м⁻³. Менее известный метод ионной подвижности основан на движении ионов в чистом азоте или очищенном воздухе при атмосферном давлении под действием внешнего электрического поля. Время дрейфа ионов характеризует природу примеси, а величина ионного тока — ее концентрацию. Ионизация примесей происходит под действием β - и УФ-излучения или электрического разряда. Пределы обнаружения загрязнений находятся на уровне 10^{-3} мг·м⁻³.^{8,18,46}

Применение разновидностей методов МС и ионной подвижности затруднено при анализе сложных смесей, особенно при определении изомеров. Гораздо большие возможности определения разнообразных органических веществ у метода газовой хроматографии (ГХ). Используют традиционные детекторы: масс-спектрометрический, пламенно-ионизационный, электронозахватный, термоионный, пламенно-фотометрический, фотоионизационный, хемилюминесцентный, атомно-эмиссионный.^{3,4} Метод газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ–МС) наиболее информативен. Кроме ионизации электронным ударом используется химическая ионизация с селективным образованием анионов, при этом достигаются наиболее низкие пределы обнаружения загрязнений, вплоть до $5 \cdot 10^{-5}$ мг·м⁻³ (см.^{8,21}). Сочетание методов ионной подвижности и газохроматографического разделения позволило установить содержания загрязняющих веществ на уровне $(0.008–5.0) \cdot 10^{-3}$ мг·м⁻³ (см.¹⁸). Газохроматографическое разделение примесей проводят, как правило, в капиллярных колонках длиной 20–50 м. Имеются сообщения об использовании поликапиллярных колонок для анализа выдыхаемого воздуха¹⁸ и коротких 10-метровых капиллярных колонок для определения труднолетучих веществ, входящих в состав аэрозолей.⁴⁷ Для этой же цели используют метод высокoeffективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим (ВЭЖХ–МС), флуоресцентным и ультрафиолетовым детектированием.^{21,22} При анализе сложных смесей применяют метод двумерной хроматографии с выделением определенной хроматографической фракции и ее последующим разделением в колонке с более селективной неподвижной фазой.^{48,49} В ряде случаев для повышения селективности и снижения пределов обнаружения применяют tandemное МС–МС-детектирование.²¹

Высокими потенциальными возможностями обладают иммунохимические методы определения содержания загрязняющих веществ, основанные на использовании специфических антител в качестве реагентов на эти вещества (подробнее об этих методах см. работу⁴¹).

III. Пробоотбор и концентрирование

Очень жесткие требования к методам пробоотбора и концентрирования примесей обусловлены их низкими содержаниями в воздухе и нахождением в молекулярной форме, а также в виде частиц аэрозолей.

Доля работ, в которых используется отбор проб исследуемого воздуха в контейнеры и пакеты с их последующей транспортировкой в лабораторию для анализа, невелика.^{3,4,24,25} Чаще всего это отбор проб выдыхаемого воздуха и воздуха рабочей зоны. Отбор проб воздуха в контейнеры проводят путем его нагнетания мембранным насосом

или просасыванием с помощью аспиратора.^{20, 50} Контейнеры изготавливают из различных материалов, включая стекло, полированную нержавеющую сталь, полимеры. Наиболее надежные результаты получены при использовании стекла²⁰ и нержавеющей стали, покрытой пленкой синтетического диоксида кремния.¹⁹ Фоновое поступление органических веществ с поверхности стекла в течение года не превышает 10^{-5} мг·м⁻³ (см.⁵⁰). В металлических контейнерах с инертным покрытием из диоксида кремния можно хранить воздух даже со следами сераорганических веществ. Пластиковые мешки, изготовленные из тефлона, тедлара (поливинилфторидного полимера), майлара (полиэфира), нашли применение для отбора выдыхаемого воздуха. Установлено, что первые 150 мл выдыхаемого воздуха поступают из ротовой полости и верхних дыхательных путей, а следующие 300 мл — из альвеол, где находятся вещества, свидетельствующие о заболевании. В последнее время появились устройства, позволяющие отбирать именно альвеолярный воздух.^{8, 51, 52}

Пределы обнаружения примесей при отборе воздуха в полимерные мешки редко бывают меньше $5 \cdot 10^{-4}$ мг·м⁻³. Это связано со свойством растворимости органических веществ в полимерах, обуславливающим эффект «памяти» таких контейнеров и уменьшение содержания примесей. Для снижения проникновения примесей из окружающего воздуха в полимерные пленки их ламинируют алюминиевым покрытием.²² Следует отметить, что отбор воздуха в контейнеры любого типа совершенно не подходит для определения органических веществ в виде частиц аэрозоля, так как вследствие соударения со стенками частицы удаляются из газовой фазы и их невозможно транспортировать в аналитический прибор. Чаще всего объем пластиковых контейнеров составляет 0.5–100 л, стеклянных и металлических — 2.5–6 л. Давление в контейнерах обычно равно атмосферному или на 10–20% превышает его. Пробы в контейнерах герметизируют краями из полипропилена или из стекла и подвижных тефлоновых штоков.^{3, 22} По окончании отбора проб воздуха в контейнеры анализ проводят прямым методом или после концентрирования. Для накопления примесей к контейнеру присоединяется концентратор, через который просасывается анализируемый воздух. Для устранения необратимой адсорбции примесей на стенках контейнера при отборе объемов воздуха в сотни литров (и более) стадии пробоотбора и концентрирования совмещают. Выделяют активные (динамические) и пассивные методы пробоотбора–концентрирования.

1. Активные методы пробоотбора – концентрирования

Концентрирование больших проб. В этом методе большие объемы воздуха просасывают через фильтры и колонки с адсорбентами. Фильтры для выделения аэрозольных загрязнений состоят из стеклянных или кварцевых волокон, молекулярные примеси накапливаются на адсорбентах высокой пропускной способности, изготовленных из сополимеров стирола и дивинилбензола (ХАД-2 и ХАД-4),⁵³ пенополиуретана или их комбинации. Скорость пропускания воздуха составляет 100–1000 л·мин⁻¹, время пробоотбора — от нескольких суток до двух недель, а общий объем воздуха может достигать 13 680 м³. Возможный проскок примесей устанавливается при анализе концентрата из последовательно присоединенного коллектора.^{3, 24} Концентрирование примесей из больших объемов применяют в основном для анализа атмосферного воздуха.

Криогенное концентрирование. В соответствии с этим методом воздух пропускают через охлаждаемую трубку, заполненную стеклянной насадкой. Обычно трубку охлаждают до $-170 \div -150^\circ\text{C}$ с помощью испаряющегося жидкого азота. В последние годы для охлаждения до $-30 \pm 10^\circ\text{C}$ стали применять элементы Пельтье.⁵⁴ В таком варианте криогенное концентрирование может дополняться твердофазной экстракцией. Основная трудность при использовании данного метода — удаление выделяющейся из воздуха воды. Вода снижает эффективность выделения примесей и приводит к образованию побочных продуктов. Наибольшее применение рассматриваемый метод нашел для контроля воздуха помещений.²⁵

Твердофазная экстракция.^{24, 25} Этот метод используется при динамическом концентрировании загрязнений из небольших объемов воздуха. Применяют эффективные сорбенты — Тенакс ТА, Тенакс GC, Хромосорб 106, Карботрэп В, Карботрэп С, силикагель с привитыми октадецильными группами. Даже сложные для концентрирования загрязняющие примеси, такие как полярные эфиры ортофосфорных кислот, успешно накапливаются этим методом. После концентрирования загрязнений их выделяют экстракцией растворителем (сероуглеродом, толуолом, гексаном, дихлорметаном и др.) или термодесорбцией. Разновидностью данного метода является твердофазная микроэкстракция. В условиях сорбции примесей из потока воздуха, выдыхаемого обследуемым пациентом, этот метод также может быть отнесен к активному концентрированию. В методе используют разнообразные сорбционные покрытия несущего волокна, различающиеся по полярности: неполярные (полидиметилсилоксаны (ПДМС)); слабополярные (ПДМС–дивинилбензол (ДВБ)); полярные (полиэтиленгликоль–ДВБ); на основе адсорбента и полимера (ПДМС–Карбоксен).

Недавно получены высокоэффективные адсорбционные покрытия по золь–гель-технологии.^{39, 40} Так, на основе производных хиноксалина созданы покрытия, позволившие вдвое снизить предел обнаружения бензола. Общая масса сорбирующего материала в устройствах для микротвердофазной экстракции не превышает нескольких миллиграммов. Толщина сорбируемого покрытия составляет 7–100 мкм, длина покрытого волокна — до 100 мм. Воспроизводимые результаты по неравновесному концентрированию с ПДМС-покрытиями достигаются через 60 мин после начала концентрирования. Равновесное концентрирование достигается по крайней мере через 6 ч.^{27, 28} Имеются сообщения о концентрировании примесей в игольчатых микроконцентраторах диаметром 0.35–2 мм и длиной 10–150 мм. В качестве сорбентов в них были использованы ПДМС, Тенакс ТА, ДВБ, Карбоксен. Объем воздуха, из которого концентрировались примеси, составлял 1 л. Десорбцию примесей проводят при температуре до 300°C в течение 1.5–2 мин.

Хемосорбционное концентрирование. Данный метод концентрирования используют для накопления примесей нестабильных веществ, таких как альдегиды, кетоны^{55, 56} и ароматические амины.⁵⁷ В качестве адсорбента чаще всего применяют 2,4-динитрофенилгидразин, который наносят на силикагель или фильтр. Ненасыщенные карбонильные соединения — метилвинилкетон, альдегиды (крононовый, акролеин, бензальдегид, метакролеин) — плохо взаимодействуют с 2,4-динитрофенилгидразином. Для их концентрирования предложен хемоабсорбционный метод, основанный на поглощении примесей раствором бисульфита натрия с последующей дериватизацией 2,3,4,5,6-пентафторбензил-

гидроксиламином и определением методом ГХ–МС. Достиженные пределы обнаружения карбонильных соединений⁵⁶ находятся на уровне 10^{-5} мг·м⁻³. Очень часто возможности хемосорбционных методов ограничиваются требованием высокой чистоты реагентов, поэтому их применение проблематично для определения содержаний ниже $5 \cdot 10^{-3}$ мг·м⁻³.

2. Пассивные методы

Пассивное концентрирование.²⁹ При пассивном концентрировании примесь транспортируется в концентратор путем диффузии через воздушную прослойку или через полупроницаемую мембрану. Поэтому, как правило, пассивное концентрирование менее экспрессно, чем активное. Поток воздуха, поступающий к концентратору естественным путем, составляет 2.5–4 м³·сут⁻¹. Имеются устройства, ориентирующиеся на максимальный поток ветра.⁵⁸ Скорость пропускания воздуха в этом случае может достигать 100 м³·сут⁻¹. В качестве концентрирующей фазы при пассивном концентрировании используют полупроницаемые мембраны, пленки ПДМС, пенополиуретановые диски и амберлит ХАД, нанесенный на развитую поверхность. Материалом полупроницаемой мембраны чаще всего является полиэтилен. Опубликованы сообщения о применении для пассивного концентрирования загрязняющих веществ еловых игл⁵⁹ и силиконовых трубок.²¹ Концентраторы примесей имеют специальную защиту от солнечного света и крупных частиц. Полупроницаемые мембраны успешно используют для определения полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), полихлорированных дибензо-*л*-диоксинов, дибензофуранов и бифенилов. Пенополиуретановые диски, применяют для концентрирования полихлорбифенилов и перфторированных органических соединений.⁶⁰ Расчет концентрации загрязнения в воздухе проводят, используя абсолютное количество накопленного аналита, коэффициент его диффузии в воздухе (диффузионный пробоотбор), коэффициент проницаемости через мембрану (мембранный пробоотбор), длины диффузионных путей и эффективные сечения сэмплеров. Как правило, диффузионные параметры при использовании пассивных пробоотборников определяют экспериментально — путем анализа стандартных воздушных смесей и абсолютного количества сконцентрированного аналита.

Денюдеры.[†] Как отмечалось выше, особенность анализа воздуха заключается в том, что в нем присутствуют соединения в молекулярном состоянии и в виде аэрозоля. Выделение твердой аэрозольной фазы на фильтре может привести к частичной сорбции молекулярных примесей и таким образом исказить состав анализируемого образца. Решить проблему разделения аэрозолей и молекулярных примесей позволяют так называемые денюдеры²¹ (см.[‡]), появившиеся в последние годы. Принцип действия денюдера основан на диффузионном переносе примесей и меньшей диффузионной подвижности аэрозольных частиц по сравнению с подвижностью молекул. При движении ламинарного воздушного потока с определяемыми соединениями вдоль денюдера молекулы загрязняющих веществ быстро диффундируют к поверхности сорбента и захватываются им. Аэрозольные

частицы, имеющие низкие коэффициенты диффузии, увлекаются потоком воздуха и накапливаются на фильтрах соответствующей дисперсности. Условия эффективной работы денюдера следующие: ламинарный поток поступающего воздуха должен быть стабильным; концентрируемые вещества не должны подвергаться изменениям внутри денюдера; сорбент должен быть эффективным по отношению к концентрируемым газообразным веществам; температура и вязкость потока воздуха должны быть постоянными. Достоинствами денюдера являются относительно короткое время концентрирования и малый объем растворителя, необходимого для извлечения сконцентрированных загрязняющих веществ. Денюдеры нашли применение для концентрирования примесей полициклических ароматических углеводородов, полихлорбифенилов и других труднолетучих веществ.^{61, 62}

3. Пробоподготовка

Пробоподготовка включает экстракцию примесей из концентратора и удаление мешающих компонентов.^{1, 13, 24, 25} Для повышения селективности определения альдегидов, кетонов, тетрабромбисфенола А и алкилфенолов в процессе пробоподготовки эти вещества подвергались дериватизации.^{55, 56, 63, 64} Для извлечения средне- и труднолетучих примесей из фильтров и сорбентов чаще всего используют экстракцию растворителем. Растворители-десорберы, как правило, имеют температуру кипения не выше 150°C и должны быть достаточно чистыми. Обычно экстракционное извлечение загрязнений проводят в аппарате Сокслета, для ускорения экстракции применяют ультразвуковое облучение.²¹ Эффективное извлечение загрязнений в форме аэрозолей осуществляется методом микроволновой экстракции.^{24, 25} Обычно пробоподготовка дополняется удалением мешающих компонентов. Эта стадия анализа получила название «очистка экстрактов». Применяется метод колоночной хроматографии с использованием в качестве сорбентов диоксида кремния, флорисила (силиката магния), оксида алюминия или их комбинации. Для удаления пылевидных частиц экстракты фильтруют через стеклянную или хлопковую вату. При определении относительно летучих загрязняющих веществ (предельных углеводородов, хлорированных углеводородов, ароматических углеводородов и др.) часто используют метод термодесорбционной экстракции. Преимущество термодесорбционного извлечения заключается в отсутствии разбавления пробы растворителем, а недостаток — в невозможности количественного выделения труднолетучих и термически нестойких веществ.

IV. Идентификация и определение загрязнений

1. Идентификация загрязнений

Идентификация загрязняющих веществ — наиболее ответственный и трудный этап анализа воздуха. Неверное установление природы загрязнений делает бессмысленным дальнейший анализ.¹² Принципы идентификации органических загрязнений подробно рассмотрены в монографиях^{1, 12}. Предварительная идентификация проводится по параметрам хроматографического удерживания загрязняющих веществ. Точность измерения времен удерживания¹⁴ составляет 0.05%, что позволяет использовать электронные базы данных для идентификации таких веществ. Надежная идентификация на уровне 10^{-3} мг·м⁻³ может быть достигнута газо-

[†] В отечественной литературе встречается термин «деныюдер».

[‡] В статье²¹ использован термин diffusion denuder, что в дословном переводе означает «диффузионный обнажитель», т.е. устройство, делающее примеси «нагими».

хроматографическим методом с использованием мультidetекторных систем (пламенно-ионизационной, фотоионизационной, термоионной, электрозахватной, пламенно-фотометрической, атомно-эмиссионной) и детектора Холла. В некоторых случаях возможно применение реакционной хроматографии с использованием методики вычитания целевых компонентов или перевода их в селективно детектируемые формы.¹²

В последние годы при анализе воздуха возникла необходимость определения на уровне 10^{-6} мг·м⁻³ групп токсичных примесей, состоящих из десятков и даже сотен соединений, на фоне еще большего числа природных веществ. Лучшими возможностями в области многокомпонентного анализа обладает хромато-масс-спектрометрический метод.^{1, 21, 65} Критерием идентификации является не только время удерживания, но и общий масс-спектр, а также молекулярная масса исследуемых веществ. Чувствительность этого метода очень высокая.⁶⁶ Для повышения его надежности применяют tandemную масс-спектрометрию, основанную на дополнительной фрагментации ионов путем их столкновения с нейтральными молекулами или атомами.^{1, 14, 67} Наиболее сложные задачи по идентификации и определению таких токсичных соединений, как полихлорированные дибензо-*п*-диоксины, дибензофураны, бифенилы, решают, используя хромато-масс-спектрометрический метод высокого разрешения.⁶⁶ Большими возможностями для подавления электрических шумов, разделения перекрывающихся пиков компонентов и идентификации загрязнений обладает программа AMDIS, используемая в России и за рубежом.⁶⁸

2. Образцы сравнения для анализа воздуха

Для подготовки образцов сравнения (градуировочных смесей) используют статические или динамические методы, детальное описание которых приведено в монографии³. Традиционные динамические методы основаны на диффузионном дозировании примесей через полимерные мембраны, смешивании газовых потоков или экспоненциальном разбавлении. Оригинальный динамический хроматомембранный метод приготовления газовых смесей предложен авторами публикации⁶⁹. Метод основан на массообмене между газовой и жидкой фазами в гидрофобной пористой среде. В результате массообмена происходит насыщение газовой фазы аналитом, концентрация которого зависит от его содержания в жидкой (водной) фазе. Возможности метода продемонстрированы на примере определения примеси уксусной кислоты. Наименьшая концентрация уксусной кислоты в приготовленном образце воздуха составила 10 мг·м⁻³.

Динамические методы более надежны, чем статические, но требуют сложного термостатируемого оборудования и часто характеризуются длительностью установления стационарного состояния. Статические методы связаны с введением в емкость микроколичеств примесного вещества и очищенного воздуха или азота. Продолжительность использования образцов, приготовленных статическими методами, зависит от инертности внутренней поверхности баллонов для их хранения. Лучше всего использовать емкости из стекла, алюминия и нержавеющей стали, поверхность которых пассивирована синтетическим диоксидом кремния. Содержание примесей в образцах, приготовленных статическими или динамическими методами, находится на уровне 0.01–5 мг·м⁻³. Смеси с меньшими концентрациями загрязняющих веществ готовят путем дополнительного разбавления коммерческих образцов. Так, авторы статьи⁷⁰, разбавив

чистым азотом стандартные образцы «Spectra Gas» с концентрацией галогенированных углеводородов на уровне 1 мг·м⁻³, приготовили образцы сравнения с содержанием примесей $2 \cdot 10^{-7}$ – $6 \cdot 10^{-4}$ мг·м⁻³. Разбавление проводили в емкостях из пассивированного алюминия. Существенный недостаток синтетических образцов сравнения связан с отсутствием в них загрязняющих веществ, характерных для реального воздуха. Мешающее влияние таких веществ может приводить к заметным систематическим погрешностям анализа. В работах^{71, 72} описано использование адекватных образцов сравнения, полученных путем отбора реального воздуха и аттестованных на основе результатов межлабораторного анализа. Аттестацию отобранного воздуха на содержание алкилнитратов проводили в трех лабораториях газохроматографическим методом, причем пламенно-ионизационное детектирование было дополнено высокоселективным атомно-эмиссионным. Расхождение результатов анализа в разных лабораториях не превышало 5%.

3. Определение различных загрязняющих веществ в воздухе

Бензол и его гомологи. Описаны методики определения бензола и его гомологов методами газовой хроматографии с масс-спектрометрической и пламенно-ионизационной системами детектирования,^{73–82} ИК-спектроскопии с фурье-преобразованием³⁹ и УФ-спектроскопии.⁴⁰ Использовали как активное, так и пассивное концентрирование примесей.^{74, 75} При активном концентрировании применяли углеродный сорбент Карботрэп, полимерные сорбенты Тенакс ТА и Хайсеп D,³⁹ а также новые сорбенты, приготовленные по технологии золь–гель.⁷⁸ В работах^{75, 76} применялся метод твердофазной микроэкстракции, а в статье⁷⁹ описан вариант этого метода с накоплением примесей в игольчатом концентраторе. Время концентрирования составило 1.7 мин. При пассивном концентрировании использован сорбент Карбограф 4 и смесь Карбопак В + Карбосита III.⁶⁵ Объем проб воздуха составлял 1–12 л. Извлечение примесей из сорбентов осуществляли путем термодесорбции или с помощью сероуглерода.^{74–76} Наименьшие пределы обнаружения $((1–4) \cdot 10^{-5}$ мг·м⁻³) бензола, толуола, этилбензола, ксилолов и триметилбензолов были достигнуты методом ГХ–МС.^{72, 77}

Перфторированные органические соединения. Примеси перфторированных органических соединений, в том числе перфторированных спиртов и перфторированных сульфамидов, чаще всего определяют, используя метод ГХ–МС с положительной и отрицательной химической ионизацией и колонки с полярными неподвижными фазами.^{83–85} Анализ проводится из больших объемов воздуха с применением пробоотборных модулей, содержащих кварцевые волокнистые фильтры (для выделения примесей в виде частиц) и стеклянные колонки с наполнителями на основе смол ХАД для накопления газообразных загрязнений. Показано, что степень извлечения примесей составляет 50–100%. Наибольшие значения достигнуты для *N*-замещенных перфторалкильных производных сульфонамидоэтанола. Очистку экстрактов образцов проводили с помощью флорисила и стеклянной ваты. Пределы обнаружения исследованных перфторированных соединений составили $(0.001–3.5) \cdot 10^{-9}$ мг·м⁻³. Для определения ионных перфторированных органических соединений в пробах воздуха использовали жидкостные хромато-масс-спектрометры с квадрупольным и времяпролетным анализаторами масс.^{86, 87} Определение ионных перфто-

рированных органических соединений — очень сложная проблема, связанная с загрязнением экстрагентов веществами фторопластовых материалов. Так, метанол загрязняется поступлениями из вкладыша пробки при его хранении в бутылки. Другой источник загрязнений — фторопласт, содержащийся в регуляторе давления азота, используемого для испарения растворителя. Этим определяются предельные возможности контроля загрязнений. Пределы обнаружения большинства ионных перфторированных соединений находятся на уровне $1 \cdot 10^{-9}$ мг·м⁻³, наибольшие значения — $(2,2-5,6) \cdot 10^{-8}$ мг·м⁻³ — характерны для перфторгексановой кислоты, перфтороктансульфоната и перфторнонановой кислоты.

Антипирены (огнезащитные вещества). Бромированные органические соединения используют для придания различным материалам свойства защиты от огня. Чаще всего это полибромированные дифениловые эфиры (ПБДЭ). Концентрации этих труднолетучих соединений в воздухе не превышает 10^{-9} мг·м⁻³. Поэтому обычно с использованием мощного аспирационного насоса проводят динамическое концентрирование аэрозольных частиц на фильтрах и газообразных загрязнений в катриджах с подходящими сорбентами.

Интересные исследования по определению ПБДЭ в виде частиц проведены в Арктике.⁸⁸ Объем пробы воздуха составил 2051 м³. Для экстракции в аппарате Сокслета использовали дихлорметан и смесь ацетона и гексана. Экстракты были очищены с помощью многослойных хроматографических колонок, заполненных нейтральным глиноземом, нейтральным и щелочным кремнеземом, сульфатом натрия. Степень извлечения низших изомеров ПБДЭ была в интервале от 85 до 114%, в то время как для высших она составляла от 50 до 60%. Вероятно, столь низкая степень извлечения высших изомеров связана с их очень сильным удержанием в пробоотборниках или с потерями при очистке.

Исследование масс-спектров ПБДЭ, полученных в режиме отрицательной химической ионизации, показало отсутствие молекулярных ионов и преобладание ионов Вг⁻. Поэтому для надежной идентификации исследованных соединений использовали ионизацию электронным ударом. Низкие пределы обнаружения $(1,6-5,0) \cdot 10^{-10}$ мг·м⁻³ достигнуты в режиме отрицательной химической ионизации. Авторы публикаций⁸⁹⁻⁹¹ использовали микроволновую экстракцию смесью гексана и ацетона для извлечения накопленных загрязняющих веществ из пенополиуретанового сорбента. Степень их извлечения превышала 75%. Определение проводили методом ГХ–МС–МС с разделением изомеров в широкой кварцевой капиллярной колонке (10 м × 0,53 мм × 0,25 мкм). Пределы обнаружения ПБДЭ варьировались в интервале $(0,4-7,0) \cdot 10^{-10}$ мг·м⁻³. С использованием метода ГХ–МС с ионизацией электронным ударом в пробах воздуха идентифицированы и определены количественно в режиме отрицательной химической ионизации такие бромированные органические соединения, как тетрабромбисфенол А,⁶³ 1,2-бис(2,4,6-трибромфенокси)этан и 2,3,4,5,6-пентабромэтилбензол.⁹² Для контроля степени извлечения примеси тетрабромбисфенола А в сорбент до отбора проб был введен меченный ¹³С аналог. Для дериватизации этой примеси использовали смесь *N,O*-бис(триметилсилил)трифторацетамида с 1% триметилхлорсилана. Предел обнаружения тетрабромбисфенола А составил $4,0 \cdot 10^{-11}$ мг·м⁻³ при объеме образца 1000 м³.

Синтетические ароматизирующие вещества — алкилированные нитробензолы и полициклические соединения на основе тетралина или индана — концентрировали в пробоот-

борнике с фильтром из стекловолокна для частиц и полиуретанового сорбента и смол ХАД-2 или ХАД-4 для газообразных соединений.⁹³⁻⁹⁷ Для экстракции примесей использовали дихлорметан, смесь гексана с диэтиловым эфиром или ацетона с гексаном. Степень извлечения примесей составляла 56–114%, чаще всего она была больше 80%. Экстракты очищали в хроматографической колонке, содержащей дезактивированный кремнезем и силикагель с оксидом алюминия. Определение синтетических ароматизирующих веществ проводили методом ГХ–МС с ионизацией электронным ударом. Для контроля потерь примесей во время пробоотбора или подготовки образцов в качестве внутренних стандартов использовали дейтерированные ароматизаторы. Отмечено, что в некоторых случаях может иметь место обмен протонами, вследствие которого станет невозможной реализация такого подхода.⁹⁷ Пределы обнаружения ароматизаторов находятся на уровне 10^{-9} мг·м⁻³. Этого вполне достаточно для определения концентрации синтетических ароматизаторов в воздухе помещений,⁹³ составляющей $(1,7-300) \cdot 10^{-6}$ мг·м⁻³.

Эфиры алкилфосфорных кислот — относительно новая группа загрязняющих веществ, обладающих огнезащитными свойствами; их используют в качестве пластификаторов. Методики определения эфиров алкилфосфорных кислот были разработаны для анализа воздуха помещений.⁹⁸⁻¹⁰¹ Концентрирование проводили с помощью фильтров из стекловолокна для аэрозольных частиц, а также полиуретанового сорбента, хромосорба 106, кремнезема и смолы ХАД-2 для газообразных составляющих. Примеси из концентратов экстрагировали ацетоном, дихлорметаном и смесью гексана и диэтилового эфира. С целью ускорения извлечения примесей было использовано ультразвуковое воздействие.¹⁰¹ Степень извлечения загрязнений составила 34–110%. Количественный анализ проводили методом ГХ с термоионным и пламенно-фотометрическим детектированием, а также методом ВЭЖХ–МС. Наиболее низкие пределы обнаружения $(0,04-1,9) \cdot 10^{-8}$ мг·м⁻³ достигнуты в работе⁹⁸.

Алкилфенолы.^{64,102} Пробы воздуха для определения алкилфенолов концентрировали с помощью фильтров из стекловолокна и комбинированного сорбента на основе пенополиуретана и смолы ХАД-2. Экстракцию концентратов проводили смесью гексана и диэтилового эфира. Концентраты очищали в колонке с силикагелем. Для уменьшения потерь примесей из-за их адсорбции на внутренней поверхности испарителя, улучшения формы пика и повышения чувствительности ГХ–МС-определения проводили силилирование алкилфенолов *N,O*-бис(триметилсилил)трифторацетамидом и триметилхлорсиланом. Степень извлечения алкилфенолов составляла 69–105%, больше всего она варьировала в случае аэрозольных частиц. Силилированные производные эффективно разделялись в хроматографической колонке 30 м × 0,32 мм × 0,25 мкм, заполненной слабополярной фазой НР-5. Значения пределов обнаружения при ионизации электронным ударом составили $(0,6-8) \cdot 10^{-9}$ мг·м⁻³ (см.⁶⁴).

Полициклические ароматические углеводороды. В работах^{60,103-117} рассмотрено определение от 5 до 24 ПАУ, включая наиболее токсичные — бенз[а]пирен, 3,4-бенз[б]-флуорантен и флуорантен. Для концентрирования использовали активные методы, объем воздуха изменялся в пределах от 0,42 до 13680 м³. Авторы публикации⁶⁰ для концентрирования применяли денудеры. Аэрозольную составляющую ПАУ выделяли на фильтрах из фторопласта или кварцевых стеклянных волокон, молекулярную — на сорбен-

тах ХАД-2,^{103, 108, 109, 111} ХАД-4,⁶⁰ Тенакс ТА¹¹³ или пенополиуретане.^{109, 113} Экстракцию накопленных загрязнений проводили в аппарате Сокслета с использованием метанола, толуола, дихлорметана и ацетона. Часто экстракцию ускоряли ультразвуковым^{108–111, 113} и микроволновым облучением.^{104, 107} Степень извлечения ПАУ составляла 80–100%. В работах^{103, 113} промежуточные экстракты переводили в водный раствор, после чего окончательное концентрирование осуществляли методом микротвердофазной экстракции. Для определения ПАУ в концентратах использовали методы флуоресцентной спектроскопии,¹¹⁵ ГХ–МС^{60, 103, 108, 110, 112} и ВЭЖХ с флуорометрическим детектированием.^{60, 105, 107, 111} При концентрировании примесей с помощью микротвердофазной экстракции дозирование проб осуществляли путем термодесорбции. Авторы работы¹⁰⁴ для снижения пределов обнаружения до $2.6 \cdot 10^{-10}$ мг·м⁻³ вводили большие пробы (70 мкл) в испаритель с программированием температуры. Наименьшие пределы обнаружения примесей составили $(0.26–8.1) \cdot 10^{-9}$ мг·м⁻³ (см.^{104, 108}).

Работы^{118–121} посвящены определению нитро-, кислород- и хлорпроизводных ПАУ. Стадии концентрирования примесей этих веществ и пробоподготовки сходны с разработанными для ПАУ. Данные примеси определяли методом ГХ–МС с ионизацией электронным ударом, в случае нитропроизводных использовали отрицательную химическую ионизацию. В некоторых случаях авторы приводили только абсолютные пределы обнаружения (в единицах массы). Так, абсолютные пределы обнаружения гидроксипроизводных ПАУ составили $(0.1–2.6) \cdot 10^{-9}$ мг, нитропроизводных — $(3–7) \cdot 10^{-11}$ мг, хлорпроизводных — $(0.007–5) \cdot 10^{-6}$ мг.

Полихлорированные и полибромированные дибензо-*n*-диоксины, дибензофураны и бифенилы. Большое число работ посвящено определению супертоксичных веществ, таких как полихлорированные дибензо-*n*-диоксины (ПХДД), дибензофураны (ПХДФ), бифенилы (ПХБ)^{122–133} и их бромированные аналоги.^{134–136} Из воздуха эти вещества улавливают на фильтры, состоящие из стеклянных или кварцевых волокон,^{122–135} а также сорбенты — пенополиуретан^{122–136} и ХАД-2.¹²⁵ Объем воздуха при активном концентрировании достигал 7000–8000 м³, продолжительность отбора составляла 20–24 сут.¹²² Длительность пассивного отбора достигала трех месяцев. Оценка скорости пассивного отбора воздуха^{123, 126, 128, 129, 131} дала значение $0.4–7.2$ м³·сут.⁻¹. Для пассивного отбора был применен пенополиуретан, в одном из исследований использован естественный накопитель — иглы ели.⁵⁸ Извлечение загрязнений во всех работах проводили в аппарате Сокслета с применением толуола,^{123–125, 127, 130, 132, 133, 135} гексана,^{58, 126, 128, 131} дихлорметана.⁵⁸ Время экстракции составляло 8–48 ч. Далее экстракты упаривали до объема 1–2 мл, после чего их очищали методом жидкостной хроматографии с использованием силикагеля, оксида алюминия, флорисила и карбоксена. Степень извлечения оценивали по меченым ¹³C аналогам исследованных аналитов, она составила 51–118%. Аналитическим окончанием во всех случаях была хромато-масс-спектрометрия в режиме селективного детектирования ионов, разрешение масс-анализаторов было не ниже 10⁴. Отмечены трудности определения бромированных диоксиноподобных веществ, обусловленные их частичным разложением на стадиях экстрагирования, дозирования в хроматограф и хроматографического разделения. Масс-спектрометрическое детектирование осложняется наложением на осколочные ионы дибензофуранов ионов продуктов фрагментации полибромированных дифениловых

эфиров.¹³⁶ Для уменьшения вероятности разложения аналитов во время ГХ–МС-анализа использованы тонкопленочные (0.1–0.2 мкм) капиллярные колонки. Пределы обнаружения оценивали из десятикратного соотношения сигнал/шум. Абсолютные пределы обнаружения составили $(0.2–1.5) \cdot 10^{-6}$ мг.^{130, 133, 135} Это позволило определять содержания примесей полихлорированных дибензо-*n*-диоксинов и дибензофуранов вплоть до $6 \cdot 10^{-14}$ мг·м⁻³ (см.¹²²).

Элементоорганические вещества. Для концентрирования диметилртути из воздуха авторы работы¹³⁷ использовали адсорбент Карботрэп ТМ; последующее определение этого высокотоксичного вещества проводили методом ГХ с атомно-флуоресцентным детектированием. Предел обнаружения диметилртути составил $1 \cdot 10^{-8}$ мг·м⁻³ при объеме воздуха 0.05 м³. В работах^{138, 139} описано определение сераорганических веществ. Концентрирование проводили паровым методом и методом микротвердотельной экстракции. Определение осуществляли методом ГХ с пламенно-фотометрической¹³⁹ и масс-селективной системами детектирования.¹³⁸ Пределы обнаружения составили $(1–8) \cdot 10^{-5}$ мг·м⁻³. Определение гидразина и его производных описано в работе¹⁴⁰. Гидразин, фенилгидразин и 1,1-диметилгидразин концентрировали на силикагеле с иммобилизованным 5,7-динитро-4-хлорбензофуразаном. Определяли загрязнения методом ВЭЖХ с диодно-матричной системой детектирования. Пределы обнаружения составили 0.01–0.017 мг·м⁻³. Разработана¹⁴¹ методика определения зарина и зомана на уровне концентраций $(1–2) \cdot 10^{-7}$ мг·м⁻³. Методика основана на улавливании аналитов поглотительным раствором с последующей экстракцией загрязняющих веществ этилацетатом и гексаном. Определение проводили методом ГХ с пламенно-фотометрической и термоионной системами детектирования.

Биологически активные загрязняющие вещества. После подготовки проб образцов воздуха и перевода загрязняющих веществ в водную фазу их можно количественно детектировать иммунохимическими методами. Такие методы характеризуются высокой чувствительностью и специфичностью, они также позволяют существенно увеличить производительность определений. Так, в течение часа методом иммуноферментного анализа могут быть исследованы до 50 образцов на содержание эстрогенных веществ (этилэстрадиола, эстрадиола и эстрона) в воздухе фармацевтических фабрик.¹⁴² Разработаны методики контроля данным методом загрязнений воздуха протеолитическими ферментами (предел обнаружения фермента субтилизина в воздухе составил $5 \cdot 10^{-9}$ мг·м⁻³). В течение рабочего дня аналит сорбируется из воздуха цехов фармацевтических фабрик на стриповых мембранах, сконструированных по типу индивидуальных дозиметров на радиоактивность, а затем за несколько минут определяется методом иммуноферментного анализа.¹⁴³ Описано применение данного метода для определения веществ, вызывающих аллергию, из некоторых специальных пород дерева в пыли на деревообрабатывающих заводах. Показано, что в водных экстрактах аллерген может быть найден в концентрации $3 \cdot 10^{-5}$ мг·мл⁻¹, что позволяет определять его в аэрозольных загрязнениях воздуха¹⁴⁴ на уровне $1.5 \cdot 10^{-2}$ мг аллергена на 1 г пыли. По-видимому, иммунохимические методы (прежде всего метод иммуноферментного анализа) будут более широко применяться для определения биологически активных загрязняющих веществ в помещениях, где необходимо проводить постоянный мониторинг чистоты воздуха. Характеристики наиболее чувствительных

Таблица 1. Характеристики методик определения примесей в воздухе различного происхождения.

Примесь	Метод анализа	Объем воздуха, м ³	Метод концентрирования	Предел обнаружения, мг · м ⁻³	Примечание	Ссылки
Бензол, толуол, этилбензол, ксилолы	Дифференциальная абсорбционная УФ-спектроскопия, Кг-лампа 150 Вт, $L = 250$ м	—	Нет	$(0.5 - 2) \cdot 10^{-3}$	Атмосферный воздух	40
Этан	Диодно-лазерная ИК-спектроскопия с частотной модуляцией, многоходовая кювета, $L = 170$ м	$\leq 5 \cdot 10^{-3}$	»	$1 \cdot 10^{-4}$	Выдыхаемый воздух	36, 37
Метан	Оптико-акустическая спектроскопия с интерферометрическим датчиком	Не указан	»	$1 \cdot 10^{-3}$	Атмосферный воздух	35
Этилэстрадиол, эстрадиол и эстрон	Иммуно-ферментный анализ	$1.2 \cdot 10^{-3}$	ТФЭ нитратом целлюлозы и политетрафторэтиленом	10^{-5} мг стероида	Воздух помещений	142
Протелитический фермент субтилизин	То же	$3.2 \cdot 10^{-3}$	ТФЭ стриповыми мембранами	$5 \cdot 10^{-9}$	То же	143
Метанол, этанол, бензол и алкилбензолы, ацетон, диметилсульфид	Масс-спектрометрия с химической ионизацией	$3 \cdot 10^{-3}$	Нет	$n \cdot 10^{-4}$	Выдыхаемый воздух	43
Спирты, углеводороды, изопрен, ацетон	Спектрометр ионной подвижности с ⁶³ Ni-источником и поликапиллярными колонками	$1 \cdot 10^{-5}$	»	$10^{-3} - 10^{-5}$	То же	18
Метил- и этил-меркаптаны, диметилсульфид, сероуглерод	ГХ – МС	$(1 - 3) \cdot 10^{-3}$	ТФМЭ, ПДМС, карбоксен	$(1 - 2) \cdot 10^{-4}$	»	145
Бензол, 2,5-диметилфуран, толуол, ксилолы	ГХ – МС	$8 \cdot 10^{-4}$	ТФМЭ, комбинация сорбентов	$(1.6 - 4.3) \cdot 10^{-5}$	»	146
22 вещества: углеводы C ₅ –C ₂₄ , альдегиды, бензол, ацетон	ГХ – МС, времяпролетный масс-анализатор	$5 \cdot 10^{-3}$	ТФМЭ, ПДМС	$(0.04 - 8) \cdot 10^{-3}$	»	147
40 веществ: углеводы C ₅ –C ₁₂ , альдегиды, спирты, гомологи бензола, терпены	Двумерная ГХ – ПИД, капиллярные колонки	$(2.5 - 8) \cdot 10^{-4}$	ТФЭ, комбинация сорбентов	$(1.6 - 2.7) \cdot 10^{-4}$	»	48
Бензол и алкилбензолы	ГХ – ПИД	Пассивный пробоотбор – 7 сут.	ТФЭ, карбограф 4	$(1 - 4) \cdot 10^{-5}$	Атмосферный воздух	75
Бензол	ГХ – МС	Не указан	ТФМЭ, дивинилбензол/карбоксен/ПДМС	$8 \cdot 10^{-3}$	Выдыхаемый воздух	77

Таблица 1 (продолжение).

Примесь	Метод анализа	Объем воздуха, м ³	Метод концентрирования	Предел обнаружения, мг · м ⁻³	Примечание	Ссылки
Бензол, стирол, пропилбензол, <i>n</i> -декан, <i>n</i> -ундекан	ГХ – ПИД	0.005	ТФМЭ, ПДМС	$(0.012 - 1.26) \cdot 10^{-3}$	То же	78
Полибромированные дифениловые эфиры PBDEs 28, 52, 101, 138, 153 и 180 изомеры	ГХ – МС – МС	60 – 260	Кварцевые фильтры, ТФЭ, полиуретановый сорбент	$(0.4 - 7) \cdot 10^{-10}$	Атмосферный воздух	90
Тетрабром-бисфенол А	ГХ – МС/ОХИ	1000	Кварцевые фильтры, ТФЭ, полиуретан и ХАД-2	$4 \cdot 10^{-11}$	То же	63
Перфторированные спирты и сульфамиды	ГХ – МС – ПХИ, ГХ – МС – ОХИ, ВЭЖХ – МС – времяпролетный масс-анализатор	20 – 1780	Кварцевые фильтры, ТФЭ, сорбенты на основе полиуретана и ХАД-2	$(0.3 - 2.1) \cdot 10^{-9}$ $(0.03 - 3) \cdot 10^{-7}$	То же Воздух помещений	84
54 вещества: углеводороды и альдегиды	ГХ – МС, ВЭЖХ – УФ	4 – 144	ТФЭ, силикагель	$(0.5 - 8) \cdot 10^{-5}$	Атмосферный воздух, воздух помещений	79
Галаксолид, тоналид	ГХ – МС	не указан	ТФЭ, полиуретановый сорбент, ХАД-2	$1 \cdot 10^{-9}$	Атмосферный воздух	93
Кашмеран, целестолид	ГХ – МС	72 – 524	ТФЭ, полиуретановый сорбент, кварцевые фильтры	–	Атмосферный воздух, воздух помещений	96
Диметилртуть	ГХ с атомно-флуоресцентным детектором	0.002 – 0.2	ТФЭ, Карботрэп ТМ	$1 \cdot 10^{-8}$	То же	137
Сераорганические вещества	ГХ – ПДФ, ГХ – МС, ГХ – ПИД	0.002 – 0.003	Парофазный метод и ТФМЭ	$(1 - 8) \cdot 10^{-5}$	Атмосферный воздух	138, 139
Гидразин, фенилгидразин, 1,1-диметилгидразин	ВЭЖХ с диодно-матричным детектором	0.012	ТФЭ, силикагель с иммобилизованным 5,7-динитро-4-хлорбензофуразаном	$(1 - 1.7) \cdot 10^{-2}$	Модельные смеси на основе воздуха	140
Зарин, зоман	ГХ – ПДФ, ГХ – ТИД	0.15 – 0.72	Поглотительный раствор — этиленгликоль в подкисленной воде (1:5)	$(1 - 2) \cdot 10^{-7}$	Атмосферный воздух, воздух помещений	141
Перфторированные спирты	ГХ – МС – ПХИ	300	Кварцевые фильтры, ТФЭ, сорбенты на основе полиуретана и ХАД-2	$(0.001 - 3.5) \cdot 10^{-9}$	Атмосферный воздух	85
Эфиры алкилфосфорных кислот	ВЭЖХ – МС/МС/МС-ионизация электроспреем	14.4	ТФЭ, мембраны C ₁₈	$(0.04 - 1.9) \cdot 10^{-8}$	То же	98
Фосфорорганические и полибромированные антипирены	ГХ – ПДФ(фосфор), ГХ – АЭД(бром)	14.4	Кварцевые фильтры, ТФЭ, сорбент C ₁₈	$(0.24 - 9.9) \cdot 10^{-6}$	Атмосферный воздух, воздух помещений	101
ПХДД, ПХДФ, ПХБ	ГХ – МС высокого разрешения (не менее 10000)	300 6000 – 8000	Кварцевые фильтры, ТФЭ, сорбенты на основе полиуретана	$(0.2 - 1.3) \cdot 10^{-9}$ (см. ^а) $6 \cdot 10^{-14}$	Атмосферный воздух	130, 122
ПХДД, ПХДФ	То же	290	То же	$(1 - 5) \cdot 10^{-12}$	То же	133

Таблица 1 (окончание).

Примесь	Метод анализа	Объем воздуха, м ³	Метод концентрирования	Предел обнаружения, мг·м ⁻³	Примечание	Ссылки
ПХДД, ПХДФ, полибромированные дибензо- <i>p</i> -диоксины, полибромированные дибензофураны	То же	1512	То же	(0.5–5)·10 ⁻⁹ (см. ^а) (хлорированные), (0.25–1.5)·10 ⁻⁹ (см. ^а) (бромированные)	»	135
Третичный октилфенол, 4- <i>n</i> -нонилфенол, 4- <i>n</i> -октилфенол	ГХ–МС	400–1000	Кварцевые фильтры, ТФЭ, сорбенты на основе полиуретана, ХАД-2	(0.6–8)·10 ⁻⁹	»	64
16 приоритетных ПАУ	ГХ–МС	0.144–1296	ТФЭ, сорбенты на основе полиуретана, полидиметилсилоксана, кварцевые фильтры и Тенакс ТА	4.5·10 ⁻⁷ –1.2·10 ⁻⁴	»	113
8 из 16 приоритетных ПАУ	ГХ–МС	0.42	ХАД-2	2·10 ⁻⁸ –1·10 ⁻⁶ (см. ^а)	Воздух помещений	103
Нитропроизводные ПАУ	ГХ–МС–ОХИ	0.24–0.58	Сорбенты на основе полиуретана, кварцевый фильтр	(3–7)·10 ⁻¹¹ (см. ^а)	То же	118, 119
Продукты частичного окисления ПАУ	ГХ–МС–ОХИ	Не указан	То же	(0.1–2.6)·10 ⁻⁹ (см. ^а)	Атмосферный воздух	119
Хлорпроизводные ПАУ	ГХ–МС высокого разрешения	1440	»	(0.007–5)·10 ⁻⁶ (см. ^а)	То же	120, 121

Примечание. Приняты следующие обозначения: ПИД — пламенно-ионизационный детектор, ТФМЭ — твердофазная микроэкстракция, ПДМС — полидиметилсилоксан, ОХИ — отрицательная химическая ионизация, ПФД — пламенно-фотометрический детектор, ТИД — термоионный детектор, АЭД — атомно-эмиссионный детектор, ТФЭ — твердофазная экстракция. ^а В оригинальных работах пределы обнаружения приведены в миллиграммах.

методик определения примесей в воздухе различного происхождения представлены в табл. 1.

V. Вопросы надежности определения загрязнений

Традиционные методы подтверждения правильности результатов анализа — варьирование объема пробы и добавок^{3, 4, 22, 24} — используют при определении концентраций токсичных веществ до (0.1–1)·10⁻⁴ мг·м⁻³. Применение этих методов для обнаружения меньших концентраций осложняется: необходимы очень большие объемы образцов воздуха и длительный пробоотбор. Для контроля надежности определения меньших концентраций примесей проводят поэлементный контроль отдельных стадий анализа, обычно с использованием меченных ¹³C или дейтерием аналогов определяемых веществ.^{3, 21, 22} Это позволяет установить степень извлечения определяемых аналитов из концентратора. Потери при транспортировке концентратов, их хранении и анализе также контролируются. Наибольшая неопределенность анализа связана со стадией извлечения примесей загрязняющих веществ из воздуха. Модельные эксперименты обычно проводят с использованием стандартных смесей с содержанием примесей порядка 1 мг·м⁻³; смеси разбавляют азотом или чистым воздухом⁷⁰ до уровня содержания примесей не ниже (0.002–6)·10⁻⁴ мг·м⁻³. Более труден контроль концентрирования аэрозольных частиц, так как связан с еще меньшими концентрациями. Модельные экспе-

рименты с воздушными смесями на уровне концентраций примесей 10⁻⁶–10⁻⁸ мг·м⁻³ чрезвычайно сложны. Методом контроля правильности анализа в области концентраций 10⁻⁶–10⁻⁸ мг·м⁻³ (и менее) может быть межлабораторный сличительный анализ. Так, межлабораторное определение токсичных галогенорганических веществ и производных диоксина^{136, 145–148} показало, что расхождение результатов определения может достигать 24–38%. К сожалению, такой подход еще редко используют для проверки качества определения загрязняющих веществ в воздухе.

Наличие атмосферной воды и озона в пробах осложняет стадии пробоотбора и концентрирования примесей и влияет на результаты анализа. Озон может быть источником систематических погрешностей при определении ПАУ, ненасыщенных углеводородов и хлорорганических веществ.^{50, 60, 148} Так, с возрастанием концентрации озона возможно увеличение концентрации пропена в отобранных пробах воздуха, а также занижение результатов определения ПАУ на 10–20%. Для устранения влияния озона предложено⁶⁰ химически связывать его иодидом калия.

Вода уменьшает сорбционную способность адсорбентов, что негативно сказывается на концентрировании примесей. Кроме того, возможны растворение примесей в водном конденсате и их химическое взаимодействие с образованием иных форм загрязнений. В процессе газохроматографического анализа вода может влиять на разделение примесей и показания детекторов. Удалить воду можно с помощью полупроницаемых пленок¹⁴⁹ или путем ее конденсации на

стадии пробоотбора.⁵⁰ Проблемы, обусловленные влиянием воды и углекислого газа, особенно актуальны при анализе выдыхаемого воздуха.¹⁹

Отмечены расхождения результатов анализа при использовании разных методов концентрирования. В случае пассивного концентрирования установлена зависимость скорости диффузионного переноса примесей от их концентрации в воздухе. Для простейших ароматических углеводов уменьшение может составлять 14–30%.⁷⁴

VI. Заключение

В настоящее время в воздухе определяются содержания органических веществ различных классов на уровне $6 \cdot 10^{-14}$ – $1 \cdot 10^{-10}$ мг·м⁻³. Учитывая очень большое число загрязняющих веществ в воздухе и широкий интервал их концентраций, необходимо применять селективные методы концентрирования и определения. Наименьшие пределы обнаружения примесей характерны для методов диодно-лазерной ИК-спектроскопии (простые соединения) и хромато-масс-спектрометрии с отрицательной химической ионизацией. Низкие пределы обнаружения неэлектрофильных веществ достигнуты с использованием методов положительной химической ионизации примесей и tandemной масс-спектрометрии.

По-прежнему актуально определение полициклических ароматических углеводов и диоксиноподобных веществ, а также относительно новых полибромированных огнезащитных органических веществ. Среди ПАУ идентифицировано большое число хлор- и нитропроизводных. При анализе выдыхаемого воздуха интерес представляют и простые органические соединения, такие как этан, ацетон, альдегиды. Достигнутые пределы обнаружения таких примесей в выдыхаемом воздухе находятся на уровне 10^{-4} мг·м⁻³. Пределы обнаружения эфиров фосфорной кислоты в атмосферном воздухе пока составляют 10^{-7} – 10^{-8} мг·м⁻³, что позволяет контролировать эти загрязнения лишь вблизи источников их выделения.

Практически всеми методиками высокочувствительного определения загрязняющих веществ предусмотрено концентрирование из больших объемов воздуха вплоть до 13 680 м³. При извлечении примесей из фильтров и сорбентов часто используют метод микроволновой экстракции, позволяющий экономить растворитель и сократить время экстракции. Этот метод можно считать альтернативой обычному экстракционному извлечению примесей. Значительное повышение селективности концентрирования веществ достигнуто за счет применения в методе твердофазной микроэкстракции наноуглеродных сорбентов, особенно полученных по золь–гель-технологии. В последнем случае возможно регулирование полярности адсорбента путем введения в его структуру различных фрагментов, таких как краун-эфиры, β-циклодекстрины, полиэтиленгликоли.^{25, 26} Термическая стабильность таких сорбентов очень высока — их можно использовать вплоть до 400°C. Миниатюризация устройств для концентрирования в газовой и жидкостной хроматографии позволяет обходиться без растворителя, объединить стадии пробоотбора, концентрирования и дозирования, а также устранить криофокусирование при дозировании и улучшить разделение примесей.

Проблему определения примесей в выдыхаемом воздухе на фоне воздуха помещения можно решить, используя очищенный воздух.^{6, 20} Однако на практике, в клинических условиях, это не реализуется. Поэтому загрязнения в выдыхаемом

воздухе определяют по разности результатов анализа исходного и выдыхаемого воздуха. Сложным является выделение альвеолярной составляющей в выдыхаемом воздухе. Кроме того, особенности пациентов увеличивают неопределенность результатов определения. Следует отметить, что стандартизованная методика пробоотбора выдыхаемого воздуха пока не разработана.

В настоящее время, как и ранее, по-прежнему актуальны проблемы повышения чувствительности определения загрязняющих веществ в воздухе различного происхождения и разработка переносных приборов для проведения полевых анализов.¹⁵⁰

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №08-03-97047-р_поволжье_a).

Литература

1. Б.Л.Мильман. *Введение в химическую идентификацию*. ВВМ, Санкт-Петербург, 2008
2. I.D.Rae. *Environ. Chem.*, **5** (1), 1 (2008)
3. Ю.С.Другов, А.А.Родин. *Газохроматографический анализ загрязненного воздуха. Практическое руководство*. БИНОМ, Москва, 2006
4. Ю.С.Другов. *Мониторинг органических загрязнений природной среды. Практическое руководство*. БИНОМ, Москва, 2009
5. R.Koppmann. *Volatile Organic Compounds in the Atmosphere*. Blackwell Publ., Oxford, 2007
6. J.Spengler, J.Sundell, S.-I.Tanabe, J.Sundell, S.-I.Tanabe, B.Nazaroff. *Indoor Air*, **16** (1), 2 (2006)
7. P.Wolkoff, C.K.Wilkins, P.A.Clausen, G.D.Nielsen. *Indoor Air*, **16** (1), 7 (2006)
8. W.Miekisch, J.K.Schubert. *Trends Anal. Chem.*, **25** (7), 665 (2006)
9. А.А.Родионов, А.И.Ревельский, И.А.Ревельский, Т.Н.Анохина, Э.Х.Анаев. *Масс-спектрометрия*, **4** (2), 143 (2007)
10. L.C.Amorim, Z.Cardala. *J. Chromatogr. B*, **853** (1–2), 1 (2007)
11. Ю.А.Золотов. *Журн. аналит. химии*, **60** (6), 565 (2005)
12. Ю.С.Другов, И.Г.Зенкевич, А.А.Родин. *Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, воды, почвы и биосред. Практическое руководство*. БИНОМ, Москва, 2005
13. Ю.С.Другов, А.А.Родин. *Пробоподготовка в экологическом анализе. Практическое руководство*. БИНОМ, Москва, 2009
14. И.В.Рыбальченко. *Рос. хим. журн.*, **51** (2), 101 (2007)
15. С.В.Новиков. *Хим. биол. безопасность*, (3), 14 (2006)
16. Б.А.Руденко. *Рос. хим. журн.*, **49** (4), 125 (2005)
17. А.М.Антохин, Э.Т.Гайнуллина, К.В.Кондратьев, С.Б.Рыжиков, В.Ф.Таранченко. *Рос. хим. журн.*, **51** (2), 136 (2007)
18. V.Ruzsanyi, J.I.Baumbach, S.Sielemann, P.Litterst, M.Westhoff, L.Freitag. *J. Chromatogr. A*, **1084** (1–2), 145 (2005)
19. F.Di Francesco, R.Fuoco, M.G.Trivella, A.Ceccarini. *Microchem. J.*, **79** (1–2), 405 (2005)
20. W.Cao, Y.Duan. *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **37** (1), 3 (2007)
21. Z.Xie, R.Ebinghaus. *Anal. Chim. Acta*, **610** (2), 156 (2008)
22. M.Michulec, W.Wardencki, M.Partyka, J.Namiesnik. *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **35** (2), 117 (2005)
23. C.J.Koester. *Anal. Chem.*, **77** (12), 3737 (2005)
24. A.Kloskowski, W.Chrzanowski, M.Pilarczyk, J.Namiesnik. *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **37** (1), 15 (2007)
25. K.Demeestere, J.Dewulf, B.De Witte, H.Van Langenhove. *J. Chromatogr. A*, **1153** (1–2), 130 (2007)
26. A.Kumar, Gaurav, A.K.Malik, D.K.Tewary, B.Singh. *Anal. Chim. Acta*, **610** (1), 1 (2008)

27. K.Jinno, M.Ogawa, I.Ueta, Y.Saito. *Trends Anal. Chem.*, **26** (1), 27 (2007)
28. I.-Y.Eom, A.-M.Tugulea, J.Pawliszyn. *J. Chromatogr. A*, **1196–1197**, 3 (2008)
29. M.Partyka, B.Zabiegala, J.Namiesnik. *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **37** (1), 51 (2007)
30. M.R.Ras, F.Borrull, R.M.Marcé. *Trends Anal. Chem.*, **28** (3), 347 (2009)
31. R.Barro, J.Regueiro, M.Llompart, C.Garcia-Jares. *J. Chromatogr. A*, **1216** (3), 540 (2009)
32. C.Garcia-Jares, J.Regueiro, R.Barro, T.Dagnac, M.Llompart. *J. Chromatogr. A*, **1216** (3), 567 (2009)
33. V.Yusà, C.Coscollà, W.Mellouki, A.Pastor, M.de la Guardia. *J. Chromatogr. A*, **1216** (15), 2972 (2009)
34. M.A.Vieira, P.Grinberg, C.R.R.Bobeda, M.N.M.Reyes, R.C.Campos. *Spectrochim. Acta B*, **64** (3), 459 (2009)
35. V.Koskinen, J.Fonsen, J.Kauppinen, I.Kauppinen. *Vibrat. Spectrosc.*, **42** (2), 239 (2006)
36. K.D.Skelton, C.Patterson, C.A.Wyse, G.M.Gibson, M.J.Padgett, C.Longbottom, L.C.McMillan. *J. Optics. A: Pure Appl. Optics*, **7** (6), S376 (2005)
37. K.D.Skelton, L.C.McMillan, C.A.Wyse, S.D.Monk, G.Gibson, C.Patterson, T.France, C.Longbottom, M.J.Padgett. *Respiratory Med.*, **100** (2), 300 (2006)
38. Y.Nagahama, K.Suzuki. *Atmos. Environ.*, **41** (40), 9570 (2007)
39. R.A.Ketola, J.T.Kiuru, V.Tarkiainen, J.T.Kokkonen, J.Rasanen, T.Kotiaho. *Anal. Chim. Acta*, **562** (2), 245 (2006)
40. K.H.Chiu, U.Sree, S.H.Tseng, C.-H.Wu, J.-G.Lo. *Atmos. Environ.*, **39** (5), 941 (2005)
41. В.С.Морозова, А.И.Левашова, С.А.Еремин. *Журн. аналит. химии*, **60** (3), 230 (2005)
42. B.Moser, F.Bodrogi, G.Eibl, M.Lechner, J.Rieder, P.Lirk. *Res. Physiol. Neurobiol.*, **145** (2–3), 295 (2005)
43. A.WeHINGE, A.Schmid, S.Mechtcheriakov, M.Ledochowski, C.Grabmer, G.A.Gastl, A.Amann. *Int. J. Mass Spectrom.*, **265** (1), 49 (2007)
44. P.Spanel, K.Dryahina, D.Smith. *Int. J. Mass Spectrom.*, **249**, 230 (2006)
45. P.Spanel, K.Dryahina, D.Smith. *Int. J. Mass Spectrom.*, **267** (1–3), 117 (2007)
46. L.Arce, M.Menendez, R.Garrido-Delgado, M.Valcarcel. *Trends Anal. Chem.*, **27** (2), 139 (2008)
47. K.Ravindra, A.Godoi, L.Bencs, R.Van Grieken. *J. Chromatogr. A*, **1114** (2), 278 (2006)
48. M.Libardoni, P.T.Stevens, J.H.Waite, R.Sacks. *J. Chromatogr. B*, **842** (1), 13 (2006)
49. M.Kallio, T.Hyötyläinen, M.Lehtonen, M.Jussila, K.Hartonen, M.Shimmo, M.-L.Riekkola. *J. Chromatogr. A*, **1019** (1–2), 251 (2003)
50. J.Pollmann, D.Helmig, J.Hueber, C.Plass-Dulmer, P.Tans. *J. Chromatogr. A*, **1188** (2), 75 (2008)
51. S.Van den Velde, M.Quirynen, P.Van Hee, D.Van Steenberghe. *J. Chromatogr. B*, **853** (1–2), 54 (2007)
52. S.Van den Velde, M.Quirynen, P.Van Hee, D.Van Steenberghe. *Anal. Chem.*, **79** (9), 3425 (2007)
53. J.Masih, A.Masih, A.Kulshrestha, A.Naneja. *J. Hazard. Mat.*, **177** (1–3), 190 (2010)
54. J.Pollmann, D.Helmig, J.Hueber, D.Tanner, P.P.Tans. *J. Chromatogr. A*, **1134** (1–2), 180 (2006)
55. V.Y.Seaman, D.H.Bennett, T.M.Cahill. *Atmos. Environ.*, **43** (39), 6199 (2009)
56. V.Y.Searman, M.J.Charles, T.M.Cahill. *Anal. Chem.*, **78** (7), 2405 (2006)
57. М.И.Евгеньев, И.И.Евгеньева, П.Е.Белов, А.Д.Кирилин. *Журн. аналит. химии*, **62** (1), 13 (2007)
58. H.Xiao, H.Hung, T.Harner, Y.D.Lei, G.W.Jonston, F.Wania. *Environ. Sci. Technol.*, **41** (1), 250 (2007)
59. X.Zhu, G.Pfister, B.Henkemann, J.Kotalik, S.Fiedler, K.-W.Schramm. *Chemosphere*, **68** (9), 1623 (2007)
60. P.De Voogt, M.Saez. *Trends Anal. Chem.*, **25** (4), 326 (2006)
61. M.Possanzini, V.Di Palo, G.Tagliacozzo, A.Cecinato. *Polycycl. Arom. Compd.*, **26** (3), 185 (2006)
62. M.D.Rowe, J.A.Perlinger. *J. Chromatogr. A*, **1216** (32), 5940 (2009)
63. Z.Xie, R.Ebinghaus, R.Lohmann, O.Heemken, A.Caba, W.Puttmann. *Anal. Chim. Acta*, **584** (2), 333 (2007)
64. Z.Xie, J.Selzer, R.Ebinghaus, A.Caba, W.Ruck. *Anal. Chim. Acta*, **585** (2), 198 (2006)
65. ГОСТ Р ИСО 16000-6-2007 Воздух замкнутых помещений. Ч. 6. Определение летучих органических соединений в воздухе замкнутых помещений и испытательной камеры путем активного отбора проб на сорбент Тенах ТА с последующей термической десорбцией и газохроматографическим анализом с использованием МСД/ПИД. Стандартинформ, Москва, 2007
66. А.А.Шелепчиков, Е.С.Бродский, В.Г.Жильников, Д.Б.Фешин. *Масс-спектрометрия*, **5** (4), 245 (2008)
67. Э.Д.Вирюс, И.А.Ревельский, А.И.Ревельский. *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*, **46** (6), 388 (2005)
68. Д.Р.Исмаилов. *Масс-спектрометрия*, **5** (2), 139 (2008)
69. Л.Н.Москвин, Т.Г.Никитина. *Завод. лаборатория*, **71** (3), 3 (2005)
70. D.R.Worton, G.P.Mills, D.E.Oram, W.T.Sturges. *J. Chromatogr. A*, **1201** (1), 112 (2008)
71. C.E.Reeves, J.Slemr, D.E.Oram, D.R.Worton, S.A.Penkett, D.J.Stewart, R.Purvis, N.Watson, J.R.Hopkins, A.C.Lewis, J.Methven, D.R.Blake, E.Atlas. *J. Geophys. Res.-Atmos.*, **112**, D10S37 (2007)
72. I.J.Simpson, T.Wang, H.Guo, Y.H.Kwok, F.Flocke, E.Atlas, S.Meinardi, F.S.Rowland, D.R.Blake. *Atmos. Environ.*, **40** (9), 1619 (2006)
73. J.Van Durme, K.Demeestere, J.Dewulf, F.Ronsse, L.Braeckman, J.Pieters, H.Van Langenhove. *J. Chromatogr. A*, **1175** (2), 145 (2007)
74. A.Pennequin-Cardinal, H.Plaisance, N.Locoge, O.Ramalho, S.Kirchner, J.-C.Galloo. *Atmos. Environ.*, **39** (14), 2535 (2005)
75. A.Pennequin-Cardinal, H.Plaisance, N.Locoge, O.Ramalho, S.Kirchner, J.-C.Galloo. *Talanta*, **65** (5), 1233 (2005)
76. D.Som, C.Dutta, A.Chatterjee, Mallick, T.K.Jana, S.Sen. *Sci. Total Environ.*, **372** (2–3), 426 (2007)
77. L.C.A.Amorim, J.P.Carneiro, Z.L.Cardeal. *J. Chromatogr. B*, **865** (1–2), 141 (2008)
78. H.Yu, L.Xu, P.Wang. *J. Chromatogr. B*, **826** (1–2), 69 (2005)
79. J.Hoshi, S.Amano, Y.Sasaki, T.Korenaga. *Atmos. Environ.*, **42** (10), 2383 (2008)
80. F.Bianchi, M.Mattarozzi, P.Betti, F.Bisceglie, M.Careri, A.Mangia, L.Sidisky, S.Ongarato, E.Dalcanale. *Anal. Chem.*, **80** (16), 6423 (2008)
81. P.Mocho, V.Larroque, V.Desauziers. *Anal. Bioanal. Chem.*, **388** (1), 147 (2007)
82. C.Thammakhet, V.Muneesawang, P.Thavarungkul, P.Kanatharana. *Atmos. Environ.*, **40** (24), 4589 (2006)
83. A.Jahnke, U.Berger, R.Ebinghaus, C.Temme. *Environ. Sci. Technol.*, **41** (9), 3055 (2007)
84. A.Jahnke, S.Huber, C.Temme, H.Kylin, U.Berger. *J. Chromatogr. A*, **1164** (1–2), 1 (2007)
85. M.Shoeib, T.Harner, P.Vlahos. *Environ. Sci. Technol.*, **40** (24), 7577 (2006)
86. J.L.Barber, U.Berger, C.Chaemfa, S.Huber, A.Jahnke, C.Temme, K.C.Jones. *J. Environ. Monit.*, **9** (6), 530 (2007)
87. B.Boulanger, A.M.Peck, J.L.Schnoor, K.C.Hornbuckle. *Environ. Sci. Technol.*, **39** (1), 74 (2005)
88. X.Wang, X.Ding, B.Mai, Z.Xie, C.Xiang, L.Sun, G.Sheng, J.Fu, E.Zeng. *Environ. Sci. Technol.*, **39** (20), 7803 (2005)
89. O.Wurl, J.P.Obbard. *Atmos. Environ.*, **39** (38), 7207 (2005)
90. O.Wurl, J.R.Potter, C.Durville, J.P.Obbard. *Atmos. Environ.*, **40** (29), 5558 (2006)

91. H.Takigami, G.Suzuki, Y.Hirai, S.I.Sakai. *Chemosphere*, **76** (2), 270 (2009)
92. E.Hoh, L.Y.Zhu, R.A.Hites. *Environ. Sci. Technol.*, **39** (8), 2472 (2005)
93. Z.Xie, R.Ebinghaus, C.Temme, O.Heemken, W.Ruck. *Environ. Sci. Technol.*, **41** (16), 5654 (2007)
94. J.Regueiro, M.Llompert, C.Garcia-Jares, R.Cela. *J. Chromatogr. A*, **1174** (1–2), 112 (2007)
95. A.M.Peck, K.C.Hornbuckle. *Atmos. Environ.*, **40** (32), 6101 (2006)
96. D.H.Chen, X.Y.Zeng, Y.Q.Sheng, X.H.Bi, H.Y.Gui, G.Y.Sheng, J.M.Fu. *Chemosphere*, **66** (2), 252 (2007)
97. K.Bester. *J. Environ. Monit.*, **7** (1), 43 (2005)
98. J.Tollback, D.Tamburro, C.Crescenzi, H.Carlson. *J. Chromatogr. A*, **1129** (1), 1 (2006)
99. K.Solbu, S.Thorud, M.Hersson, S.Øvrebø, D.G.Ellingsen, E.Lundanes, E.Molander. *J. Chromatogr. A*, **1161** (1–2), 275 (2007)
100. A.Marklund, B.Andersson, P.Haglund. *J. Environ. Monit.*, **7** (8), 814 (2005)
101. I.Saito, A.Onuki, H.Seto. *Indoor Air*, **17** (1), 28 (2007)
102. Б.А.Карнаухов, Н.В.Кузьмина, Ф.Ф.Хизбуллин, И.Е.Алехина, В.Н.Майстренко. *Журн. аналит. химии*, **63** (9), 953 (2008)
103. M.-C.Wei, W.-T.Chang, J.-F.Jen. *Anal. Bioanal. Chem.*, **387** (3), 999 (2007)
104. V.Yusa, G.Quintas, O.Pardo, A.Pastor, M.de la Guardia. *Talanta*, **69** (4), 807 (2006)
105. K.Ravindra, A.F.L.Godoi, L.Bencs, R.Van Grieken. *J. Chromatogr. A*, **1114** (5), 278 (2006)
106. F.Portet-Koltalo, K.Oukebdane, L.Robin, F.Dionnet, P.L.Desbène. *Talanta*, **71** (5), 1825 (2007)
107. S.Karthikeyan, R.Balasubramanian, S.W.See. *Talanta*, **69** (1), 79 (2006)
108. A.Motelay-Massei, B.Garban, K.Tiphagne-Larcher, M.Chevreuil, D.Ollivon. *Water Res.*, **40** (10), 1995 (2006)
109. I.Iavicoli, M.Chiarotti, A.Bergamaschi, R.Marsili, G.Carelli. *J. Chromatogr. A*, **1150** (1–2), 226 (2007)
110. U.Kirso, G.Urb, M.Laja, E.Teinemaa, J.Reinik, I.Gebefugi, A.Kettrun. *Polycycl. Arom. Compd.*, **262** (2), 111 (2006)
111. V.Zelano, A.Torazzo, S.Berto, M.Ginepro, E.Prenesti, A.Ferrari. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **86** (7), 527 (2006)
112. C.Bergvall, R.Westerholm. *Environ. Sci. Technol.*, **41** (3), 731 (2007)
113. E.Wauters, P.Van Caeter, G.Desmet, F.David, C.Devos, P.Sandra. *J. Chromatogr. A*, **1190** (1–2), 286 (2008)
114. Y.Shi, L.E.Murr, K.F.Soto, W.-Y.Lee, P.A.Guerrero, D.A.Ramirez. *Polycycl. Arom. Compd.*, **27** (5), 361 (2007)
115. W.Zhang, D.-L.Lin, Z.-X.Zou, Y.-Q.Li. *Talanta*, **71** (4), 1481 (2007)
116. L.Zhu, H.Lu, S.Chen, T.Amagai. *J. Hazard. Mater.*, **162** (2–3), 1165 (2009)
117. S.Ozcan, M.E.Aydin. *Atmos. Res.*, **93** (4), 715 (2009)
118. F.Chaspoul, G.Barban, P.Gallice. *Polycycl. Arom. Compd.*, **252** (2), 157 (2005)
119. A.Albinet, E.Leoz-Garziandia, H.Budzinski, E.Villenave. *J. Chromatogr. A*, **1121** (1), 106 (2006)
120. A.Kitazawa, T.Amagai, T.Ohura. *Environ. Sci. Technol.*, **40** (15), 4592 (2006)
121. T.Ohura, S.Fujima, T.Amagai, M.Shinomiya. *Environ. Sci. Technol.*, **42** (2), 3296 (2008)
122. D.Cleverly, J.Ferrario, C.Byrne, K.Riggs, D.Joseph, P.Hartford. *Environ. Sci. Technol.*, **41** (5), 1537 (2007)
123. M.Mari, M.Schuhmacher, J.Feliubadalo, J.L.Domingo. *Chemosphere*, **70** (9), 1637 (2008)
124. D.G.Kim, Y.K.Min, J.Y.Jeong, G.H.Kim, J.Y.Kim, C.S.Son, D.H.Lee. *Chemosphere*, **67** (9), 1722 (2007)
125. K.H.Chi, S.H.Chang, M.B.Chang. *Environ. Sci. Technol.*, **41** (7), 2515 (2007)
126. S.Harrad, S.Gazrati, C.Ibarra. *Environ. Sci. Technol.*, **40** (15), 4633 (2006)
127. E.Abad, K.Martínez, L.Gustems, R.Gomez, X.Guinart, I.Hernández, J.Rivera. *Chemosphere*, **67** (9), 1709 (2007)
128. S.Hazrati, S.Harrad. *Environ. Sci. Technol.*, **40** (24), 7584 (2006)
129. K.Pozo, T.Harner, F.Wania, D.C.G.Muir, K.C.Jones, L.A.Barrie. *Environ. Sci. Technol.*, **40** (16), 4867 (2006)
130. M.P.K.Choi, S.K.M.Ho, B.K.L.So, Z.Cai, A.K.H.Lau, M.H.Wong. *Chemosphere*, **71** (2), 211 (2008)
131. A.Jamshidim, S.Hunterm, S.Hazrati, S.Harrad. *Environ. Sci. Technol.*, **41** (7), 2153 (2007)
132. B.Heinzow, S.Mohr, G.Ostendorp, W.Korner. *Chemosphere*, **67** (9), 1746 (2007)
133. M.Coutinho, M.Pereira, C.Borrego. *Chemosphere*, **67** (9), 1715 (2007)
134. H.Li, J.Feng, G.Sheng, S.Lu, J.Fu, P.Peng. *Chemosphere*, **70** (4), 576 (2008)
135. H.Li, L.Yu, G.Sheng, J.Fu, P.Peng. *Environ. Sci. Technol.*, **41** (16), 5641 (2007)
136. S.Takahashi, S.-I.Sakai, I.Watanabe. *Chemosphere*, **64** (2), 234 (2006)
137. N.S.Bloom, A.K.Grout, E.M.Prestbo. *Anal. Chim. Acta*, **546** (1), 92 (2005)
138. M.R.Ras, F.Borrull, R.M.Marce. *Talanta*, **74** (4), 562 (2008)
139. А.Г.Виттенберг, О.Г.Коваленко, В.И.Тома, Ю.Г.Добряков. *Журн. аналит. химии*, **62** (9), 948 (2007)
140. М.И.Евгеньев, И.И.Евгеньева, С.Ю.Гармонов, Р.Н.Исмаилова, П.Е.Белов. *Журн. аналит. химии*, **61** (5), 492 (2006)
141. И.Н.Станьков, С.Н.Мылова, А.А.Сергеева, В.Б.Ситников, О.Т.Морозова, И.Д.Деревягина, Н.Е.Кузьмина. *Журн. аналит. химии*, **62** (2), 158 (2007)
142. S.Armstrong, Z.-F.Miao, F.J.Rowell, Z.Ali. *Anal. Chim. Acta*, **444** (1), 79 (2001)
143. Z.-F.Miao, F.J.Rowell, R.N.Reeve, R.H.Cumming. *J. Environ. Monit.*, **2** (5), 451 (2000)
144. S.Kespohl, I.Sander, J.Schulze, M.Poppe, T.Brüning, M.Raulf-Heimsoth. *Scand. J. Work Environ. Health*, **34** (5), 387 (2008)
145. P.Mochalskia, B.Wzorek, I.Sliwka, A.Amann. *J. Chromatogr. B*, **877** (3), 189 (2009)
146. M.Alonso, M.Castellanos, J.Martin, J.M.Sanchez. *J. Chromatogr. B*, **877** (14–15), 1472 (2009)
147. E.M.Gaspar, A.F.Lucena, J.Duro da Costa, H.Caves das Neves. *J. Chromatogr. A*, **1216** (14), 2749 (2009)
148. J.Dewulf, T.Huybrechts, H.Van Langenhove. *Trends Anal. Chem.*, **25** (4), 300 (2006)
149. S.Beghi, J.-M.Guillot. *J. Chromatogr. A*, **1127** (1–2), 1 (2006)
150. W.Wardencki, R.J.Katulski, J.Stefanski, J.Namiesnik. *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **38** (4), 259 (2008)

DETERMINATION METHODS OF ORGANIC COMPOUNDS IN AIR**V.A.Krylov, P.V.Mosyagin, D.A.Mikhirev, S.A.Eremin, A.V.Krylov***Department of Chemistry, N.I. Lobachevsky Nizhnii Novgorod State University**23, Prosp. Gagarina, 603950 Nizhnii Novgorod, Russian Federation, Fax +7(831)462–3085**Institute of Chemistry of High-Purity Substances, Russian Academy of Sciences**49, Ul. Tropinina, 603950 Nizhnii Novgorod, Russian Federation, Fax +7(831)462–5666**Department of Chemistry, M.V.Lomonosov Moscow State University**Leninskie Gory, 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(495)939–0290*

Data published in 2005 to 2009 on the development of new methods and improvement and application of the existing methods for determination of various organic compounds of the offices, living quarters, plants and in the expiratory air are generalized. The attention is focused on determination of the priority and establishment of new pollutants. Modern trends in optimization of air sampling stages and impurity preconcentration for decreasing the detection limits are considered. The problems of miniaturization of analytical apparatus and reliability of determination of organic compounds in air are touched upon. Bibliography — 150 references.

Received 24th July 2009

Свидетельство о регистрации № 0110235 от 08.02.93 в Министерстве печати и информации Российской Федерации.

Учредители: Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН

Номер набран и сверстан с использованием системы **Advent 3B2 Total Publishing System** на оборудовании, поставленном фирмой «Turpion Ltd».

Подписано к печати с оригинал-макета 08.06.10. Формат 60 × 90 1/8. Печать офсетная.

Усл. п. л. 14.0. Уч.-изд. л. 14.5. Тираж 500 экз. Заказ 979.

Отпечатано в полном соответствии с качеством предоставленных диапозитивов в ППП «Типография «Наука»

121099 Москва, Шубинский пер., 6.
