

УДК 614.71

**АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
МИКРОКОЛИЧЕСТВ АКРОЛЕИНА В ВОЗДУХЕ****Уланова Т.С., Карнажицкая Т.Д., Пшеничникова Е.О.***ФБУН «Федеральный научный центр медико-профилактических технологий управления рисками
здоровью населения», Пермь, e-mail: root@fcrisk.ru*

Проведен анализ научной литературы и нормативно-методических документов по отбору и определению микроколичеств акролеина в воздушной среде различными инструментальными методами. Определение микроколичеств акролеина на фоне большого числа примесей представляет сложную аналитическую задачу, связанную, с одной стороны, с отбором и хранением проб, с другой стороны – пределом чувствительности детектирующих устройств. Установлено, что для анализа акролеина на уровне предельно допустимой и референтной концентраций наиболее широко используются методы газовой хроматографии. В то же время в силу физико-химических особенностей акролеина существуют проблемы с отбором и хранением проб. Перспективным направлением в химическом анализе акролеина является дериватизация на стадии пробоотбора и анализ методом высокоэффективной жидкостной хроматографии стабильного и нелетучего производного акролеина.

Ключевые слова: акролеин, методы анализа, дериватизация, газовая и жидкостная хроматография

**ANALYTICAL REVIEW OF THE METHODS OF THE ACROLEIN TRACE
AMOUNTS MEASURING IN THE AIR****Ulanova T.S., Karnazhitskaya T.D., Pshenichnicova E.O.***Federal budgetary scientific institution «Federal Scientific Center for Medical and Preventive
Health Risk Management Technologies», Perm, e-mail: root@fcrisk.ru*

The analysis of scientific literature and regulatory and procedural documents concerning the sample -taking and measuring acrolein trace amounts in the air using different instrumental methods of analysis was carried out. Acrolein trace analysis at the background of large amount of impurities is challenging problem, which is connected from one side with sample taking and keeping and from other- with the detection limit of the equipment. It was identified that for the acrolein maximum permitted level and reference concentration analysis gas chromatography methods are widely used. At the same time in view of physical -chemical features of acrolein there are some problems with sample taking and keeping. An upcoming trend in acrolein chemical analysis is derivatization at the sample taking step and liquid chromatography analysis of stabile and involatile derivative acrolein.

Keywords: acrolein, methods of analysis, derivatization, gas and liquid chromatography

Актуальная проблема современных городов – загрязнение среды обитания человека комплексом химических веществ антропогенного происхождения. Широко распространенный токсикант окружающей среды – акролеин, поступающий в воздух с выбросами промышленных предприятий, автотранспорта, образующийся в процессах горения, мигрирующий из полимерных материалов [1, 16, 21].

Акролеин обладает общетоксическим (2 класс опасности), раздражающим, аллергенным, мутагенным, цитотоксическим действиями, способен угнетать иммунный ответ [16, 30]. Предельно допустимая концентрация акролеина в атмосферном воздухе 0,03 мг/м³, референтная концентрация при острых ингаляционных воздействиях – 0,0001 мг/м³, при хроническом ингаляционном воздействии – 0,00002 мг/м³ [11].

Цель исследования. Определение микроколичеств акролеина на фоне большого числа примесей представляет сложную аналитическую задачу, связанную, с одной стороны, с отбором и хранением проб, с другой стороны – пределом чувствительности

детектирующих устройств. В настоящем обзоре представлены характеристики методов определения акролеина с использованием фотометрии, спектрометрии, жидкостной и газовой хроматографии.

Обзор аналитических методов. Фотометрическое определение акролеина основано на взаимодействии с различными реагентами с образованием окрашенных продуктов, интенсивность окраски которых измеряется фотометрически. Сводные данные по фотометрическим методам определения акролеина в объектах окружающей среды, описанных в научно-технической литературе, представлены в табл. 1.

Недостатком рассмотренных методов является отсутствие селективности. Как правило, результаты анализа показывают суммарное содержание карбонильных соединений (альдегидов и кетонов), которые присутствуют в объектах окружающей среды. Кроме этого, мешающее влияние могут оказывать вещества других классов, которые, вступая в реакцию с реагентом, образуют окрашенные продукты, маскирующие истинную окраску аналита.

Таблица 1

Фотометрические методы определения акролеина в воздухе

№ п/п	Реактив	Окраска продукта реакции	Нижний предел определения	Краткая характеристика метода	Источник
Атмосферный воздух	Фуксин-сернистый реактив (реактив Шиффа)	Розово-фиолетовая	0,30 мг/м ³	фотометрия	4
Воздух рабочей зоны	Триптофан	Фиолетовая	0,27 мг/м ³	фотометрия	4, 14
Воздух рабочей зоны	Хромотроповая кислота после окисления до формальдегида	Фиолетовая	0,10 мг/м ³	фотометрия, λ = 574 нм	5
Атмосферный воздух	Тиосемикарбазид	-	0,02 мг/м ³	фотометрия, λ = 290 нм	8
Атмосферный воздух, воздух рабочей зоны	4-гексилрезорцин	Голубая	0,2 мкг в 2,5 см ³	спектрофотометрия, λ = 605 нм	7
Воздух рабочей зоны, выхлопные газы	Сульфаниловая кислота, рН 1,5-2,5	Желтая	0,10 мг/м ³	фотометрия, λ = 425, 435, 440 нм	10

W.D. Thweatt с соавторами предлагает спектрометрическое определение акролеина совместно с 1,3-бутадиеном в сигаретном дыме с использованием ИК-спектрометра на туннельном диодном лазере на основе солей свинца. С использованием соле-свинцовых туннельных лазеров метод инфракрасной спектроскопии с диодным лазерным наведением имеет преимущество высокой чувствительности, селективности, быстрого времени ответа относительно хроматографических методов определения акролеина. Акролеин и этилен определялись при длине 958 см⁻¹. Предел определения 24 нг акролеина в одном выдохе [39].

Для анализа акролеина разработаны методы газовой и жидкостной хроматографии. Из-за высокой летучести и реакционной способности акролеина возникают проблемы с его улавливанием из воздуха и хранением отобранных проб [23, 26]. В связи с этим предусмотрен перевод акролеина в нелетучее состояние в процессе дериватизации. Получение дериватов акролеина проводится за счет карбонильной группы С=О (в реакции участвуют предельные и непредельные альдегиды) или по двойной связи С=C (взаимодействуют только непредельные альдегиды). Обобщенные сведения хроматографических методов определения акролеина с предварительной дериватизацией приведены в табл. 2.

Определение акролеина в воздухе рабочей зоны методом ТСХ основано на переводе акролеина в нелетучее производное с мета-фенилендиамином и обнаружении в ультрафиолетовом свете на хроматографи-

ческой пластинке в виде флуоресцирующего голубым цветом пятна. Предел измерения 0,07 мг/м³ (объем пробы 1,5 дм³). Отбор проб проводится со скоростью 0,3 дм³/мин в поглощительные приборы, содержащие 0,25 %-й раствор гидроксиламина гидрохлорида. Для проведения реакции дериватизации реактивную смесь нагревают на кипящей водяной бане 15 мин. Полученный дериват экстрагируют 5 см³ хлороформа. Определению мешают альдегиды, кетоны, окислы азота [9].

Большое количество чувствительных и селективных методов анализа альдегидов и кетонов основаны на их взаимодействии с 2,4-динитрофенилгидразином и анализе образующихся 2,4-динитрофенилгидразонов альдегидов (2,4-ДНФГ) хроматографическими методами в ультрафиолетовом свете в диапазоне длин волн 350–380 нм [25, 31, 36, 37]. Этот метод эффективен для многих альдегидов и кетонов. Однако при определении акролеина и других ненасыщенных карбониллов возникают проблемы, включающие нестабильность 2,4-ДНФГ акролеина в течение отбора и хранения проб [22, 27, 37, 38], неполное хроматографическое деление сложной смеси карбониллов, обычно присутствующих в воздухе [18, 19, 27, 33], большое время отбора пробы с низкими скоростями потока от 0,1 до 1,0 л/мин при использовании картриджей (обычно 4–12 часов) для достижения необходимой чувствительности. Goelen E. и соавторы при сравнительном изучении методов показали непригодность метода с 2,4-ДНФГ для определения акролеина [22]. Sally Liu и соавторы исследованиях

по оценке способов дериватизации шести альдегидов, в том числе акролеина, установили, что потери 2,4-ДНФГ акролеина в отобранной пробе составляют 32% после 24 часов хранения в комнатных условиях [32].

Таблица 2

Хроматографические методы определения акролеина в форме производного

Среда	Реагент	Поглотительная среда	Чувствительность метода	Характеристика метода	Источник
Атмосферный воздух, воздух рабочей зоны	Мета-фенилендиамин	0,25 %-й раствор гидроксиламин гидрохлорид, активированный уголь	0,07 мг/м ³ (объем пробы 1,5 л)	ТСХ ^а	9
Воздух рабочей зоны, атмосферный воздух, воздух внутри помещений	2,4-динитрофенилгидразин	Стеклянные гранулы, силика-гель, обработанные раствором 2,4-ДНФГ	0,015 мг/м ³ (объем пробы 30 л), 0,05 мкг/м ³ 1,4 мкг/сигарету	ВЭЖХ ^б ВЭЖХ/УФ ^в ГХ/МС ^г	15
Атмосферный воздух	2-(гидрокси-метил) пиперидин	Картридж с сорбентом ХАД-2 с нанесенным 2-(гидрокси-метил) пиперидином	0,13–1,5 мг/м ³ 3 ppb (объем пробы 48л)	ГХ ^д с азот-селективным детектором ГХ	29, 40
Атмосферный воздух	о-(2,3,4,5,6-пентафторбензил) гидроксиламин (ПФБГА)	0,1 М раствор бисульфита натрия	5 ppb (объем пробы 200 л)	Капиллярная ГХ/МС	41
Атмосферный воздух, воздух внутри помещений	дансилгидразин	-	0,29 мкг/дм ³	ВЭЖХ/ФЛД ^е с лазерным возбуждением	35

Примечания: а – тонкослойная хроматография, б – высокоэффективная жидкостная хроматография, в – ультрафиолетовый детектор, г – газовая хроматография в сочетании с масс-спектрометрией, д – газовая хроматография, е – флуориметрический детектор.

При определении акролеина и формальдегида в воздухе рабочей зоны в виде 2,4-ДНФГ методом жидкостной хроматографии отбор проб воздуха проводится на трубки с пленочным сорбентом со скоростью 0,5–1,0 л/мин в течение 5–30 мин. Предел обнаружения альдегидов в воздухе 0,015 мг/м³, погрешность определения не превышает 15% [15]. Данный отбор не является селективным, т.к. в реакцию вступают насыщенные и ненасыщенные альдегиды. В данном методе мешающее влияние на определение акролеина оказывают пропионовый альдегид и ацетон, в присутствии которых, несмотря на использование градиентного элюирования, не достигается их полного разделения [17].

Эта проблема частично решена разработчиками фирмы Waters, предложившими определять альдегиды и кетоны в виде 2,4-ДНФГ методом ВЭЖХ на колонке Nova-Pak C₁₈ 3,9×1500 mm. Предел обнаружения альдегидов в воздухе 3 ppb или 0,006 мг/м³.

Еще больший эффект разделения 2,4-ДНФГ альдегидов достигается жидкостной хроматографией высокого разрешения (UPLC, Waters) в градиентном режиме элюирования при разделении на колонке с размером частиц 2 мкм. Гидразон акролеина успешно делится в присутствии гидразонов ацетона, пропионового, кротонового и других альдегидов. Предел обнаружения альдегидов 0,75 ppb или 0,0075 мг/дм³ [20]. Этой чувствительности недостаточно для определения акролеина в воздухе на уровне референтной концентрации.

Для улавливания акролеина из воздуха предлагаются также дансилгидразин (ДСГ) и 4-гидразинбензойная кислота в картриджах и пассивных пробоотборниках (отмечается низкая воспроизводимость результатов) [34, 35, 43], пентафлуорофенилгидразин, о-бензил-гидроксиламин, н-бензилэтанолламин, цистамин и н-метил-4-гидразино-7-нитробензо-фуразан (применение ограничено в связи с дорогостоящим

оборудованием для получения реагентов, недостаточной чувствительностью и малой селективностью) [28, 37, 42].

В качестве реагента для улавливания акролеина из воздуха применяется 2-(гидроксиметил)пиперидин [29, 40]. Eugene R. С соавторами предлагает для определения акролеина в воздухе рабочей зоны метод газовой хроматографии в виде производного оксазолидина. Пробы отбираются со скоростью 0,1 дм³/мин на сорбент ХАД с нанесенным 2-(гидроксиметил)пиперидином, который при взаимодействии с акролеином образует бициклический оксазолидин. Дериват экстрагируют толуолом и анализируют на газовом хроматографе с азот-селективным детектором на колонке с Supelcoport + 5% SP-2401-DB. Авторами экспериментально установлено, что время, необходимое для завершения реакции акролеина с 2-(гидроксиметил)пиперидином, составляет 12 часов. Диапазон измеряемых концентраций 0,13–1,5 мг/м³ с погрешностью определения 11,1%. Отобранные пробы стабильны в течение 28 дней [29].

Vincent Y. Seaman с соавторами [41] предлагает определять акролеин в присутствии газообразных карбониллов ГХ методом с о-(2,3,4,5,6-пентафторбензил) гидроксиламином (ПФБГА). Воздух отбирается 10 минут со скоростью 20 л/мин в скруббер Кофера, содержащий 0,1 М раствор бисульфита натрия, подкисленный 0,1 М серной кислотой до рН 5,0. При взаимодействии бисульфита натрия с акролеином образуются сульфонаты, после диссоциации которых карбонилы дериватируют с ПФБГА, образующим термически стабильные аддукты. Реакция дериватизации протекает 24 часа. После экстракции гексаном и высушивании до объема 0,5 см³ пробу анализируют на газовом хроматографе Agilent с капиллярной колонкой DB-XLB и квадрупольным масс-спектрометром. Чувствительность обнаружения равна 0,000012 мг/м³, что дает возможность определять акролеин на уровне референтной концентрации. Использование масс-спектрометрии решает проблему селективности и чувствительности, вместе с тем сложная и длительная обработка пробы (более 24 часов) недопустима при проведении рутинных анализов.

Особое внимание разработчики уделяют отбору проб акролеина из воздуха. Низкий уровень воздействия и высокая реакционная способность акролеина являются причиной основных недостатков большинства методов, разработанных для контроля акролеина в воздухе. Эти недостатки включают: ограниченный объем пробы вследствие

проскока акролеина, необходимость хранения пробы при 0°C, низкая степень извлечения с сорбента, громоздкий пробоотбор, использование токсичных химикатов и т.д. [23, 26].

Первоначально отбор акролеина из воздуха проводили в жидкие поглотительные среды – дистиллированную воду, этанол, смесь перманганата и йодной кислоты, солянокислый спиртовой раствор тиосемикарбазида, спиртовой раствор 4-гексилрезорцина, в результате достигалась невысокая степень обогащения пробы [4, 7, 8]. В случае отбора в раствор с дериватирующим агентом следует учитывать потерю части акролеина, не вступившей в реакцию с реактивом, а также за счет побочных реакций. Если акролеин слабо удерживается в поглотительном растворе, скорость аспирации выше скорости растворения или химического взаимодействия акролеина с реагентом, то вероятен проскок акролеина [6]. В качестве твердых сорбентов для отбора акролеина использовали силикагель, активированный уголь, диатомит [19]. Главной трудностью при концентрировании на этих сорбентах является выбор эффективного способа десорбции, а также накопление паров воды. Полимерные сорбенты имеют ряд преимуществ по сравнению с силикагелем и углем, т.к. они относительно инертны, гидрофобны и обладают большой площадью поверхности. Для улавливания акролеина рекомендуется использовать тенакс ТА, порapak N [6].

Эффективными адсорбентами для улавливания легколетучих органических соединений являются молекулярные сита (цеолиты). Эффект поглощения основан на особенностях геометрических размеров улавливаемых молекул, когда цеолиты поглощают молекулу или часть молекулы, проходящей через микropоры сорбента в процессе пробоотбора. Для улавливания акролеина из воздуха предлагается использовать цеолит 13X [23].

Ряд предлагаемых методик основан на получении производных в процессе отбора проб и хроматографическом анализе полученных продуктов [6, 28, 29]. Способ отбора, при котором происходит селективная дериватизация непосредственно в концентраторе-ловушке, нашел широкое применение в исследованиях воздушной среды, так как из воздуха извлекаются именно целевые компоненты, не затрагивая сопутствующих примесей.

Новый подход к отбору акролеина из воздуха предложен в работе [41]. Пробы воздуха отбираются в скруббер Кофера – стеклянный резервуар, в котором с током

воздуха образуется аэрозоль за счет распыления поглотительного раствора, в качестве которого используется 0,1 М раствор бисульфита натрия, подкисленный 0,1 М серной кислотой до pH 5,0. Конструкция поглотительного прибора позволяет отбирать пробы с высокой скоростью, достигающей 20 л/мин. Бисульфит натрия образует с карбонилами стабильные, водорастворимые сульфонаты. После диссоциации сульфонатов проводят реакцию дериватизации акролеина с последующим анализом методом ГХ/МС.

Заключение

В настоящее время в научной литературе и нормативно-методических документах представлен большой перечень методик определения акролеина в объектах окружающей среды, касающихся в основном анализа воздушной среды. При концентрировании акролеина из воздуха предпочтение отдается отборам, обеспечивающим максимальное улавливание аналита в виде его производного с химическим реагентом с образованием нелетучего и стабильного производного. Хорошая селективность определения акролеина в форме производного достигается методами газовой и жидкостной хроматографии.

Список литературы

1. Акролеин // Серия «Научные обзоры советской литературы по токсичности и опасности химических веществ» / под ред. Н.Ф. Измерова. – М., 1984. – № 50. – 15 с.
2. Беспямятнов Г.П., Кротов Ю.А. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. – Л.: Химия, 1985. – С. 421.
3. Большой энциклопедический словарь «Химия» / под ред. И.Л. Кнунянц. – М.: Большая Российская энциклопедия, 1998.
4. Быховская М.С., Гинзбург С.Л., Хализова О.Д. Методы определения вредных веществ в воздухе. – М.: Медицина, 1966. – 596 с.
5. Гронсберг Е. Ш., Липина Т. Г. Определение формальдегида, ацетальдегида и акролеина при совместном присутствии в воздухе // Гигиена труда и профессиональные заболевания. – 1969. – № 10. – С. 59–60.
6. Другов Ю.С., Родин А.А., Кашмет В.В. Пробоподготовка в экологическом анализе. – М.: Lab Press, 2005. – 754 с.
7. Ипатова С.А. К вопросу определения акролеина в воздухе по реакции с 4-гексилрезорцином // Гигиена и санитария. – 1971. – № 10. – С. 64–66.
8. Манита М.Д., Гольдберг Е.Х. Спектрофотометрическое определение акролеина в атмосферном воздухе с реагентом тиосемикарбазидом // Гигиена и санитария. – 1970. – № 5. – С. 63–65.
9. МУ № 4162-86. Методические указания по измерению акролеина в воздухе рабочей зоны методом тонкослойной хроматографии. – М.: Минздрав СССР, 1986.
10. МУК 4.1.2472-09. Измерение массовых концентраций проп-2-ен-1-аля (акролеина) в воздухе рабочей зоны по реакции с сульфаниловой кислотой методом фотометрии. – Утв. Главным государственным санитарным врачом 29.04.2009.
11. Р 2.1.10.1920-04. Руководство по оценке риска для здоровья населения при воздействии химических веществ, загрязняющих окружающую среду. – М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004. – 143 с.
12. СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества.
13. Синкувене Д. С. Гигиеническая оценка акролеина как загрязнителя атмосферного воздуха // Гигиена и санитария. – 1970. – № 3. – С. 6–10.
14. Технические условия на методы определения вредных веществ в воздухе. – Вып. V. – М.: Медгиз, 1968. – 172 с.
15. Федорова Н.Е., Орлова Т.В. Определение акролеина и формальдегида в воздухе методом высокоэффективной жидкостной хроматографии // Гигиена и санитария. – 1993. – № 9. – С. 70–72.
16. Филлов В.А., Тиунов Л.А. Вредные химические вещества. Галоген- и кислородсодержащие органические соединения: справочник. – СПб.: Химия, 1994. – 286 с.
17. Chiavari G., Bergamini C. J. High-Performance liquid chromatography of carbonyl compounds as 2,4-dinitrophenylhydrazones with electrochemical detection // Chromatogr. – 1985. – № 318. – P. 427.
18. Coutrim M. X., Nakamura L. A., Collins C. H. Quantification of 2,4-Dinitrophenyl-Hydrazones of Low-Molecular-Mass Aldehydes and Ketones Using Hplc // J. Chromatographia. – 1993. – № 37. – P. 185–190.
19. Dabek-Zlotorzynska E., Lai E. Separation of carbonyl 2,4-dinitrophenylhydrazones by capillary electrochromatography with diode array detection // J. Chromatogr. – 1999. – № 853. – P. 487–496.
20. Environmental Application Book. Waters Corporation. – 2007. – P. 41–43.
21. Faroon O., Roney N., Taylor J., Ashizawa A., Lumpkin M., Plewak D. Acrolein environmental levels and potential for human exposure // Toxicology and Industrial Health. – 2008. – Vol. 24. – P. 543–564.
22. Goelen E., Lambrechts M., Geyskens F. Sampling Intercomparisons for Aldehydes in Simulated Workplace Air // Analyst. – 1997. – № 122. – P. 411–419.
23. Gold A., Dube C.E., Pernl R.B. Solid sorbent for Sampling Acrolein in Air // Analytical Chemistry. – Vol. 50. – № 13. – November, 1978. – P. 1839–1841.
24. Grosjean D. Formaldehyde and other carbonyls in Los Angeles ambient air // Environ. Sci. Technol. – 1982. – № 16. – P. 254–262.
25. Hurlley G.F., Ketcham N.H. A solid sorbent personal sampling method for the determination of acrolein in air // J. Am. Ind. Hyg. Assoc. – 1978. – № 39. – P. 615–619.
26. Huynh C.K., Vu-Duc T. Intermethod comparisons of active sampling procedures and analysis of aldehydes at environmental levels // Anal. Bioanal. Chem. – 2002. – № 372. – P. 654–657.
27. Jain V., Thielen D. Determination of aldehydes in basic medium by gas chromatography using O-benzylhydroxylamine derivatization // J. Chromatogr. – 1995. – № 709. – P. 387–392.
28. Kennedy Eugene R., O'Connor Paula F., Gagnon Yvonne T. Determination of acrolein in air as an oxazoline derivative by gas chromatography // Anal. Chem. – 1984. – 56 (12). – P. 2120–2123.
29. Li L., Holian A. Acrolein: a respiratory toxin that suppresses pulmonary host defense // Environmental Health. – 1998. – № 13. – P. 99–108.
30. Lipari F., Swarin S.J. Determination of formaldehyde and other aldehydes in automobile exhaust with an improved 2,4-dinitrophenylhydrazine method // J. Chromatogr. – 1982. – № 247. – P. 297–306.
31. Liu S., Dills R., Paulsen M., Kalman D. Evaluation of Media and Derivatization Chemistry for Six Aldehydes in a Pas-

size Sampler // Environ. Sci. Technol. – 2001. – № 35 (11). – P. 2301–2308.

32. Otson R., Fellin P., Tran Q., Stoyanoff R. Examination of sampling methods for assessment of personal exposures to airborne aldehydes // *Analyst.* – 1993. – № 118. – P. 1253–1259.

33. Pereira E. A., Carrilho E., Tavares, M. F. Laser-Induced Fluorescence and UV Detection of Derivatized Aldehydes in Air Samples using Capillary Electrophoresis // *J. Chromatogr.* – 2002. – № 979. – P. 409–416.

34. Pereira E.A.; Rezende M.O.O.; Tavares M.F. Analysis of low molecular weight aldehydes in air samples by capillary electrophoresis after derivatization with 4-hydrazinobenzoic acid // *J. Sep. Sci.* – 2004. – № 27. – P. 28–32.

35. Sandner F., Dott W. and Hollander J. Sensitive indoor air monitoring of formaldehyde and other carbonyl compounds using the 2,4-dinitrophenylhydrazine method // *International Journal of Hygiene and Environmental Health.* – Vol. 203. – Issue 3. – 2001. – P. 275–279.

36. Schulte-Ladbeck R., Lindahl R., Levin J.O., Karst U.J. Characterization of chemical interferences in the determination of unsaturated aldehydes using aromatic hydrazine reagents and liquid chromatography // *Environ. Monit.* – 2001. – № 3. – P. 306–310.

37. Tejada S.B. Evaluation of silica gel cartridges coated in situ with acidified 2,4-dinitrophenylhydrazine for sampling aldehydes and ketones in air // *J. Environ. Anal. Chem.* – 1986. – № 26. – P. 167–185.

38. Thweatt W. D., Harward C. N., Parrish M. E. Measurement of acrolein and 1,3-butadiene in a single puff of cigarette smoke using lead-salt tunable diode laser infrared spectroscopy. // *Spectrometrica acta. Part A.* – 2007. – № 67–P. 16–24.

39. U.S. Department of Labor, O.S.H.A., 1989, <http://www.osha.gov/dts/sltc/methods/organic/org052/org052.html>.

40. Vincent Y. Seaman, M. Judith Charles, Thomas M. Cahill A Sensitive Method for the Quantification of Acrolein and Other Volatile Carbonyls in Ambient Air // *Anal. Chem.* – 2006. – № 78. – P. 2405–2412.

41. Yasuhara A., Shibamoto T. Gas chromatographic determination of trace amounts of aldehydes in automobile exhaust by a cysteamine derivatization methods // *J. Chromatogr. A.* – 1994. – № 672. – P. 261–266.

42. Zhang, I.; Zhang, L.; Fan, Z.; Ilacqua, V. Development of the Personal Aldehydes and Ketones Sampler Based upon DNSH on Solid Sorbent // *Environ. Sci. Technol.* – 2000. – № 34. – P. 2601–2607.

References

1. Akrolein. Seriya «Nauchnye obzory sovetской literatury po toksichnosti i opasnosti khimicheskikh veshhestv. Pod. red. Izmerova N.F. M, 1984, no. 50, 15 p.

2. Bepamyatnov G.P., Krotov YU.A. Predel'no dostupimye kontsentratsii khimicheskikh veshhestv v okruzhayushhej srede. L.: KHimiya, 1985, pp. 421.

3. Bol'shoj ehntsiklopedicheskij slovar' «KHimiya». Pod red. I.L. Knunyants, M.«Bol'shaya Rossijskaya ehntsiklopediya, 1998.

4. Bykhovskaya M.S., Ginzburg S.L., KHalizova O.D. Metody opredeleniya vrednykh veshhestv v vozdukh. M.: Meditsina, 1966, 596 p.

5. Gronsberg E.SH., Lipina T.G. Opredelenie formal'degida, atsetal'degida i akroleina pri sovместnom prisutstvii v vozdukh. Gigiena truda i professional'nye zabolevaniya. 1969, no. 10, pp. 59–60.

6. Drugov YU.S., Rodin A.A., Kashmet V.V. Probopodgotovka v ehkologicheskom analize. M.: Lab Press, 2005, 754 p.

7. Ipatova S.A. K voprosu opredeleniya akroleina v vozdukh po reaktsii s 4-geksilrezortsinom. Gigiena i sanitariya. 1971, no. 10, pp. 64–66.

8. Manita M.D., Gol'dberg E.X. Spektrofotometricheskoe opredelenie akroleina v atmosfernom vozdukh s reagentom tiosimkarbazidom. Gigiena i sanitariya, 1970, no. 5, pp. 63–65.

9. MU № 4162-86. Metodicheskie ukazaniya po izmereniyu akroleina v vozdukh rabochej zony metodom tonkoslojnoj khromatografii. M.: Minzdrav SSSR, 1986.

10. MUK 4.1.2472-09. Izmerenie massovykh kontsentratsij prop-2-en-1-alya (akroleina) v vozdukh rabochej zony po reaktsii s sul'fanilovoj kislotoj metodom fotometrii Utv. Glavnym gosudarstvennym sanitarnym vrachom.

11. P 2.1.10.1920-04. Rukovodstvo po otsenke riska dlya zdorov'ya naseleniya pri vozdeystvii khimicheskikh veshhestv, zagryaznyayushhikh okruzhayushhuyu sredu. M.: Federal'nyj tsentr gossanehpndadzora Minzdrava Rossii, 2004, 143 p.

12. SanPin 2.1.4.1074-01. Pit'evaya voda. Gigienicheskie trebovaniya k kachestvu vody tsentralizovannykh sistem pit'evogo vodosnabzheniya. Kontrol' kachestva.

13. Sinkuvne D. S. Gigienicheskaya otsenka akroleina kak zagryaznitelya atmosfernogo vozdukh. Gigiena i sanitariya, 1970, no. 3, pp. 6–10.

14. Tekhnicheskie usloviya na metody opredeleniya vrednykh veshhestv v vozdukh. Vyp. V.M.: Medgiz, 1968, 172 p.

15. Fedorova N.E., Orlova T.V. Opredelenie akroleina i formal'degida v vozdukh metodom vysokoehffektivnoj zhidkostnoj khromatografii // *Gigiena i sanitariya.* M.: Medicina, 1993, no. 9, pp. 70–72.

16. Filov V.A., Tiunov L.A. Vrednye khimicheskie veshhestva. Galogen- i kislordsoderzhashhie organicheskie soedineniya. Spravochnik. Sankt-Peterburg, «KHimiya». 1994. 286 p.

17. Chiavari G., Bergamlni C.J. High-Performance liquid chromatography of carbonyl compounds as 2,4-dinitrophenylhydrazones with electrochemical detection, *Chromatogr.* 1985, 318, pp. 427.

18. Coutrim M.X., Nakamura L.A., Collins C.H. Quantification of 2,4-Dinitrophenyl-Hydrazones of Low-Molecular-Mass Aldehydes and Cetones Using Hplc, *J. Chromatographia*, 1993, 37, pp. 185–190.

19. Dabek-Zlotorzynska E., Lai E. Separation of carbonyl 2,4-dinitrophenylhydrazones by capillary electrochromatography with diode array detection *J. Chromatogr. A* 1999, 853, pp. 487–496.

20. Environmental Application Book. Waters Corporation. 2007, pp. 41–43.

21. Faroon O., Roney N., Taylor J., Ashizawa A., Lumpkin M., Plewak D. Acrolein environmental levels and potential for human exposure, *Toxicology and Industrial Health*, 2008, Vol. 24, pp. 543–564.

22. Goelen E., Lambrechts M., Geyskens F. Sampling Intercomparisons for Aldehydes in Simulated Workplace Air, *Analyst*, 1997, 122, pp. 411–419.

23. Gold A., Dube C.E., Pernel R.B. Solid sorbent for Sampling Acrolein in Air, *Analytical Chemistry*, vol. 50, № 13, November, 1978, pp. 1839–1841.

24. Grosjean D. Formaldehyde and other carbonyls in Los Angeles ambient air, *Environ. Sci. Technol.* 1982, 16, pp. 254–262.

25. Hurley G.F., Ketcham N.H. A solid sorbent personal sampling method for the determination of acrolein in air, *J. Am. Ind. Hyg. Assoc.*, 1978, 39, pp. 615–619.

26. Huynh C.K., Vu-Duc T. Intermethod comparisons of active sampling procedures and analysis of aldehydes at environmental levels, *Anal. Bioanal. Chem.* 2002, 372, pp. 654–657.

27. Jain V., Thielen D. Determination of aldehydes in basic medium by gas chromatography using O-benzylhydroxylamine derivatization, *J. Chromatogr.*, A 1995, 709, 387–392.

28. Kennedy Eugene R., O'Connor Paula F., Gagnon Yvonne T. Determination of acrolein in air as an oxazoline derivative by gas chromatography, *Anal. Chem.*, 1984, 56 (12), 2120–2123.

29. Li L., Holian A. Acrolein: a respiratory toxin that suppresses pulmonary host defense. *Environmental Health*, 1998, no. 13, pp. 99–108.
30. Lipari F., Swarin S.J. Determination of formaldehyde and other aldehydes in automobile exhaust with an improved 2,4-dinitrophenylhydrazine method, *J. Chromatogr*, 1982, 247, pp. 297–306.
31. Liu S., Dills R., Paulsen M., Kalman D. Evaluation of Media and Derivatization Chemistry for Six Aldehydes in a Passive Sampler, *Environ. Sci. Technol*, 2001, 35 (11), pp. 2301–2308.
32. Otson R., Fellin P., Tran Q., Stoyanoff R. Examination of sampling methods for assessment of personal exposures to airborne aldehydes, *Analyst*, 1993, 118, pp. 1253–1259.
33. Pereira E. A., Carrilho E., Tavares, M. F. Laser-Induced Fluorescence and UV Detection of Derivatized Aldehydes in Air Samples using Capillary Electrophoresis, *J. Chromatogr, A* 2002, 979, pp. 409–416.
34. Pereira E.A.; Rezende M.O.O.; Tavares M.F. Analysis of low molecular weight aldehydes in air samples by capillary electrophoresis after derivatization with 4-hydrazinobenzoic acid, *J. Sep. Sci.* 2004, 27, 28–32.
35. Sandner F., Dott W. and Hollander J. Sensitive indoor air monitoring of formaldehyde and other carbonyl compounds using the 2,4-dinitrophenylhydrazine method, *International Journal of Hygiene and Environmental Health* Volume 203, Issue 3, 2001, pp. 275–279.
36. Schulte-Ladbeck R., Lindahl R., Levin J.O., Karst U.J. Characterization of chemical interferences in the determination of unsaturated aldehydes using aromatic hydrazine reagents and liquid chromatography, *Environ. Monit*, 2001, 3, pp. 306–310.
37. Tejada S.B. Evaluation of silica gel cartridges coated in situ with acidified 2,4-dinitrophenylhydrazine for sampling aldehydes and ketones in air, *J. Environ. Anal. Chem*, 1986, 26, pp. 167–185.
38. Thweatt W.D., Harward C.N., Parrish M.E. Measurement of acrolein and 1,3-butadiene in a single puff of cigarette smoke using lead-salt tunable diode laser infrared spectroscopy. *Spectrometrica acta Part A* 67 (2007) 16–24.
39. U.S. Department of Labor, O.S.H.A., 1989, <http://www.osha.gov/dts/sltc/methods/organic/org052/org052.html>.
40. Vincent Y. Seaman, M. Judith Charles, Thomas M. Cahill A Sensitive Method for the Quantification of Acrolein and Other Volatile Carbonyls in Ambient Air, *Anal. Chem.* 2006, 78, 2405–2412.
41. Yasuhara A., Shibamoto T. Gas chromatographic determination of trace amounts of aldehydes in automobile exhaust by a cysteamine derivatization methods, *J. Chromatogr., A* 1994, 672, 261–266.
42. Zhang L.; Zhang L.; Fan Z.; Ilacqua V. Development of the Personal Aldehydes and Ketones Sampler Based upon DNSH on Solid Sorbent, *Environ. Sci. Technol.* 2000, 34, 2601–2607.

Рецензенты:

Землянова М.А., д.м.н., профессор кафедры экологии человека и безопасности жизнедеятельности Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь;

Зайцева Т.А., д.б.н., профессор кафедры охраны окружающей среды Пермского национального исследовательского политехнического университета, г. Пермь.

Работа поступила в редакцию 11.04.2013.