УДК 543.544 + 355.474.4

Хроматография опасных веществ при террористических актах, авариях и катастрофах

Б. А. Руденко

БОРИС АНТОНОВИЧ РУДЕНКО — доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН). Область научных интересов: газовая хроматография, высокоэффективная жидкостная хроматография, хромато-масс-спектрометрия, анализ лекарственных препаратов, нефтепродуктов, загрязнителей окружающей среды, сложных природных объектов

119991 Москва, ул. Косыгина, д. 19, ГЕОХИ РАН, тел. (095) 137-76-25, E-mail rudenbor@mail.ru

В конце XX века и в первые годы XXI века на почве усиливающихся религиозных, межнациональных, политических и экономических разногласий, существенно обострились проявления терроризма — актов причинения вреда людям, прямо не имеющим отношения к тому или иному конфликту и к путям его разрешения. Такие акты в настоящее время чаще всего совершаются путем использования взрывчатых и отравляющих веществ в местах значительного скопления людей — на самолетах, морских и речных судах, в аэропортах, вокзалах, крупных торговых центрах, в жилых домах и т.п.

26 мая 2005 г. прогремел взрыв в мечети у гробницы имама Али в г. Карачи (Пакистан), унесший жизнь нескольких десятков человек. При взрывах на железнодорожном вокзале в Испании в апреле 2004 г. и в марте 2005 г. пострадали 192 человека. К этой же категории происшествий следует отнести разрушение Торгового центра в Нью-Йорке 11 сентября 2001 г., что привело к гибели более 3000 человек, взрывы в Лондоне 6 июля 2005 г.

Подобные трагические события происходили и в России: взрывы жилых домов в Москве и Волгодонске, взрыв стадиона в г. Грозном 9 мая 2004 г., захват школы в Беслане в сентябре 2004 г. и многие другие.

Были случаи применения для террористических целей токсичных веществ. Особо следует отметить факт распыления боевого отравляющего вещества зарина в токийском метро.

Нельзя исключить также возможности использования для целей терроризма ядовитых промышленных веществ, таких как хлор, хлорид водорода, аммиак. Выброс таких веществ возможен и в случае аварий и катастроф на промышленных объектах и на транспорте. Так, выброс ядовитого газа диметилизоцианата на предприятии по производству пенополиуретана в индийском городе Бхопале стал причиной смертельного отравления нескольких тысяч жителей этого города.

Во время аварийного отключения электроэнергии в Москве и окрестных областях 25 мая 2005 г. произошел выброс фенола на Московском нефтеперерабатывающем заводе и выброс оксида азота и щавелевой кислоты на Новомосковском химическом комбинате [1].

В принципе возможно использование в террористических целях патогенных микроорганизмов. Их распространение может быть также следствием наруше-

ния санитарно-гигиенических норм или результатом производственных аварий. Так, например, в мае—июне 2005 г. распространение вируса гепатита A в Тверской области вызвало тяжелые заболевания более, чем у 500 человек.

Во многих случаях последствия террористических актов, аварий и катастроф можно было бы предотвратить при возможности быстрого определения наличия взрывчатых или отравляющих веществ у лиц, готовящихся провести террористический акт, либо при своевременном обнаружении опасных веществ в воздухе или питьевой воде. Выявление взрывчатых или отравляющих веществ в таких ситуациях должно осуществляться в течение очень короткого промежутка времени. При этом характер сигналов применяемого для целей обнаружения опасных веществ средства или устройства должен быть достаточно информативным, чтобы с высокой степенью достоверности определить химическую природу опасного вещества.

Использование в качестве индикатора взрывчатых веществ и наркотиков специально обученных собак, к сожалению, не гарантирует уверенное и однозначное выявление типа обнаруженного опасного вещества и в лучшем случае позволяет лишь получить тревожный сигнал, зачастую оказывающийся ложным.

Главная химико-аналитическая задача по своевременному предотвращению готовящегося теракта — это быстрое, в течение 10—30 с, выявление наличия опасного вещества у потенциального террориста. Решение этой задачи возможно при использовании специальной быстродействующей аналитической аппаратуры, способной устойчиво работать в местах контроля («в полевых условиях»). Сходные требования предъявляет и тесно примыкающая в методическом отношении задача оперативного выявления наркотических средств.

Другая поисковая аналитическая задача — выявление и идентификация следов взрывчатых и отравляющих веществ либо продуктов их распада при расследовании уже совершенных террористических актов. Эту задачу можно решать с меньшими ограничениями во времени и с использованием обычной лабораторной аналитической аппаратуры при доставке подлежащих исследованию материалов (образцов) в стационарные лаборатории. К такой же категории анализов следует отнести и определение в исследуемых материалах патогенных микроорганизмов.

 Таблица 1

 Давление насыщенного пара некоторых взрывчатых веществ при комнатной температуре

Взрывчатое вещество	Давление насыщенного пара, мм рт.ст.	Количество пара вещества в 1 л воздуха, г
Нитроглицерин	10-6	10-6
Тринитротолуол	10^{-8}	10^{-8}
Пентаэритриттетранитрат	10^{-10}	10^{-10}
Гексоген	10^{-11}	10^{-11}
Взрывчатое вещество С-4 (91% гексогена и 9% пластического связующего)	$0,4 \cdot 10^{-12}$	10^{-12}

Для решения указанных аналитических задач в достаточно полной мере пригодны хроматографические методы и приборы на их основе.

Особо высокие требования к чувствительности аналитического прибора предъявляет выявление и идентификация следов взрывчатых веществ в воздушной среде, так как давление насыщенных паров большинства компонентов современных взрывчатых материалов весьма невелико. Типичные примеры наиболее часто применяемых взрывчатых веществ с указанием давления насыщенного пара приведены в табл. 1 [2]. Некоторые композиции взрывчатых веществ содержат в своем составе связующие полимерные компоненты, что делает еще более затруднительным выявление основного взрывчатого материала.

При легальном промышленном производстве взрывчатых веществ в их состав во многих случаях намеренно вводят более летучие компоненты, имеющие сходное строение, но отличающиеся более высоким давлением насыщенного пара. Наличие таких веществ, называемых таггантами, или маркерами, существенно облегчает выявление взрывчатых веществ и часто позволяет установить источник их происхождения. Примеры таких таггантов приведены в табл. 2 [2].

Что касается экспрессности хроматографических методов, то, как свидетельствует аналитическая практика, до недавнего времени процесс газохроматографического разделения и детектирования близких по свойствам веществ в большинстве случаев осуществлялся за довольно длительное время [3—6]. Однако

Таблица 2
Вещества-тагганты (маркеры), вводимые в состав композиций взрывчатых веществ для облегчения их обнаружения и идентификации источника происхождения

Вещество	Обозначение
Мононитротолуол	MNT
2-Амино-4,6-динитротолуол	2ADNT-C
4-Амино-2,6-динитротолуол	4ADNT-C
2,4-Динитротолуол	DNT
Этиленгликольдинитрат	EGDN
Динитробензол	DNB
2,3-Диметил-2,3-динитробутан	DMNB

уже в ранние периоды развития метода газовой хроматографии была показана возможность проведения достаточно высокоэффективных разделений близких по свойствам веществ в течение весьма короткого промежутка времени, порядка 1—5 с [7—11]. Были разработаны специализированные хроматографические приборы для проведения оперативных анализов, в которых применяли устройства, обеспечивающие очень быстрый ввод проб. Такие устройства создавались на основе пневматических мультивибраторов [8, 9—13] и систем скоростной записи хроматограмм с использованием электронных осциллографов и электронно-вычислительных машин [14—17].

Высокая скорость самого хроматографического процесса была достигнута путем применения наполненных колонок с очень малым содержанием неподвижной фазы (порядка 0,1% и менее) при длине колонок 10—100 см [10, 11, 18, 19] или капиллярных колонок длиной 0,5—3 м при диаметре 30—70 мкм [12, 20, 21]. Для снижения диффузионного сопротивления в наполненных колонках при малом содержании неподвижной фазы применяли монолитные непористые твердые носители (хлорид натрия, корунд и др.) с размерами зерна 0,10—0,25 мм [22, 23].

Для целей выявления взрывчатых, отравляющих и наркотических веществ могут быть использованы капиллярные хроматографические колонки, способные обеспечить быстрое их определение с достаточно высокой эффективностью разделения. Однако для регистрации очень малой массы (менее 10^{-6} г) требуются весьма чувствительные детектирующие устройства, что существенно усложняет создание аналитической аппаратуры.

В рамках решения задачи оперативного детектирования опасных веществ были разработаны хроматографические анализаторы с единичными капиллярными колонками длиной 0,2—3,0 м при диаметре порядка 50 мкм, в сочетании с детекторами очень высокой чувствительности (электронно-захватные, хемилюминесцентные, поверхностно-акустические и др.) [24—30]. Предельно обнаруживаемые с помощью детектора электронного захвата концентрации некоторых взрывчатых веществ приведены в табл. 3 [31].

Понятно, что очень высокая чувствительность детектирующих систем предъявляет особые требования к условиям работы аналитической аппаратуры, что затрудняет применение ее в месте отбора проб. По мнению многих исследователей, возможным вариантом

Таблица З

Предельно детектируемые с помощью электронно-захватного детектора EVD-IDC количества некоторых компонентов взрывчатых веществ

Взрывчатое вещество	Примерный порог обнаружения
Этиленгликольдинитрат	1 ч. на триллион
Нитроглицерин	5 ч. на триллион
Динитротолуол	1 ч. на триллион
Тринитротолуол	5 ч. на триллион
Пластиковое	10^{-12} г/см^3
Пентаэритриттетранитрат	10^{-12} r/cm^3

решения этой проблемы является использование в качестве разделяющего элемента пакета из большого числа капилляров с внутренней поверхностью, покрытой неподвижной фазой, и работающих параллельно.

На возможность использования такой хроматографической системы указывал создатель капиллярной хроматографии М. Голей еще в 1988 г. «Можно объединить сотню капилляров одинаковой длины, времена прохождения компонентов через которые совпадают с точностью до 0,1%, причем это верно для всех компонентов и всех температур...» [15]. Однако в течение длительного времени многоканальную колонку создать не удавалось. Предпринимались попытки изготовить такие колонки, заполняя трубки круглого сечения соприкасающимися стержнями круглого сечения [32] или спекая пучок кварцевых стержней диаметром 35 мкм [33, 34]. Успешным оказалось техническое решение, в основу которого положено использование колонки длиной 5 м, собранной из 20 капилляров с внутренним диаметром 0,2 мм, покрытых полисилоксаном OV-102 [35, 36]. Эффективность этой колонки при разделении углеводородов C_5 — C_{12} составляла порядка 1000 т.т./м. Позже в работах [37—39] было описано еще несколько колонок подобных конструкций, однако они не обеспечивали достаточно высокую эффективность разделения при малых временах удерживания определяемых соединений.

Серьезных достижений на этом пути удалось добиться специалистам Конструкторско-технологического института экологического и геофизического приборостроения в содружестве с учеными Института катализа Сибирского отделения РАН (г. Новосибирск) [40—46]. Были разработаны способы изготовления стеклянных многоканальных трубок, имеющих до 1000 каналов с диаметрами 20—30 мкм при дисперсии их размеров не более 0,01 мкм (рис. 1). Важным достижением явилась разработка эффективных способов нанесения неподвижных фаз на внутренние поверхности таких трубок, что позволило создавать газохрома-

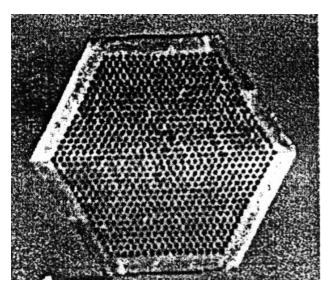


Рис. 1. Поперечное сечение многоканальных капиллярных колонок.

Разработка Конструкторско-технологического института геофизического и экологического приборостроения [42]

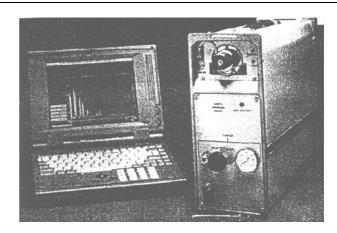


Рис. 2. Высокочувствительный газохроматографический анализатор взрывчатых и токсичных веществ «ЭХО» [52].

Газ-носитель — воздух

тографические многоканальные колонки с эффективностью до 2000 т.т. при длине порядка 20 см [47, 48].

Для экспрессного обнаружения взрывчатых, отравляющих и наркотических веществ специально разработана серия компактных переносных хроматографических приборов ЭХО (Экспрессный хроматографический обнаружитель), имеющих автономные источники электропитания (аккумуляторы) и снабженных пламенно-ионизационным, электронно-захватным или фотоионизационным детекторами (рис. 2) [49—52]. Эти хроматографические анализаторы способны в течение 10—20 с регистрировать наличие в воздухе паров взрывчатых, отравляющих и наркотических веществ (рис. 3—6).

Таким образом, можно констатировать, что в настоящее время имеются газохроматографические приборы, использующие единичные капиллярные колонки длиной 0,5—3,0 м в сочетании с очень высокочувствительными детектирующими системами или многоканальные колонки длиной 20—30 см, позволяющие уверенно выявлять присутствие в воздухе паров взрывчатых, отравляющих или наркотических веществ за время от 10—15 до 40—60 с. Это дает возможность надежно и доказательно выявлять лиц, переносящих

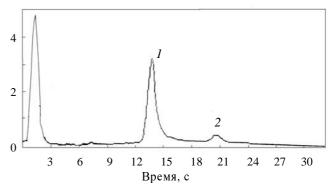
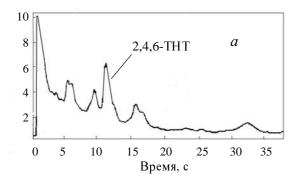


Рис. 3. Хроматограмма смеси изомеров тринитротолуола:

1-2,4,6-тринитротолуол; 2-2,3,4-тринитротолуол. Колонка многоканальная (поликапиллярная, 1000 каналов диаметром 30 мкм), длина 220 мм, неподвижная фаза полисилоксан SE-30, рабочая температура 150 °C [52]



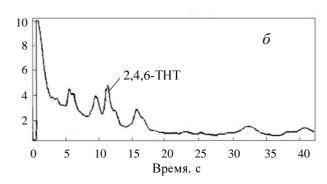
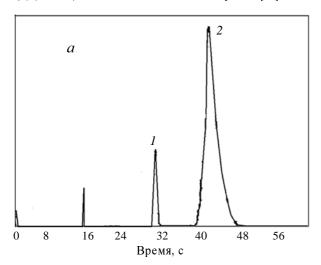


Рис. 4. Хроматограммы проб воздуха, отобранных при обследовании лица, переносившего шашку взрывчатого вещества:

a — при наличии шашки в кармане одежды; δ — через сутки после изъятия шашки. Отмечены пики 2,4,6-тринитротолуола (2,4,6-ТНТ). Условия анализа — см. на рис. 3 [52]



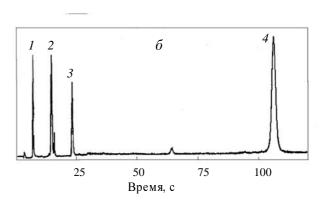


Рис. 5. Хроматограмма смеси отравляющих веществ:

а: *1* — иприт; *2* — азотистый иприт. Хроматограф ЭХО-М; многоканальная колонка, длина 220 мм, неподвижная фаза полисилоксан SE-30, рабочая температура 150 °C [48] *б*: *1* — зарин; *2* — зоман; *3* — иприт; *4* — газ VX. Время регистрации 110 с [51]

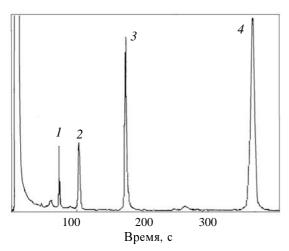


Рис. 6. Хроматограмма смеси наркотических веществ:

1 — фенатин; 2 — кокаин; 3 — кодеин; 4 — героин. Многоканальная колонка, длина 1 м, неподвижная фаза — полисилоксан SE-30 (толщина пленки 0,2 мкм), рабочая температура $210~^{\circ}\mathrm{C}$, объем пробы 1 мкл

такие вещества в бумажных или пластиковых упаков-ках с целью осуществления террористических актов.

Существует опасность заражения воздуха и водной среды токсичными веществами при промышленных авариях или катастрофах либо в результате преднамеренного разрушения емкостей или продуктопроводов при террористических актах. В частности, хлор, хлорид водорода, диоксид серы, аммиак, сероводород в случае разрушения хранилищ, резервуаров и трубопроводов определенно могут стать причиной тяжких отравлений и гибели людей и животных. Для обнаружения аварийных утечек вредных веществ с успехом могут быть использованы хроматографические системы [53—58]. Пример хроматограммы проб воздуха, загрязненного промышленными агентами, приведен на рис. 7.

Хроматографические методы могут быть использованы для выявления патогенных микроорганизмов в выделениях заболевших людей, в тканях погибших от инфекции, в воздушной среде и питьевой воде. В этих случаях требования к экспрессности анализа могут быть несколько смягчены, и выявление биологических агентов даже в течение нескольких часов или несколь-

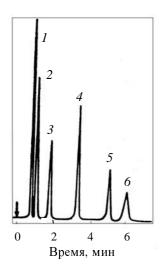


Рис. 7. Хроматограмма смеси серосодержащих продуктов — загрязнений воздуха вблизи коксохимического предприятия:

1 — сероводород; 2 — серооксид углерода; 3 — диоксид серы; 4 — метилмеркаптан; 5 — диметилсульфид; 6 — диметилдисульфид

ких дней вполне приемлемо. При этом может быть получена ценная информация о действующих болезнетворных микроорганизмах, которая может оказаться полезной как для локализации инфекции, так и для лечения заболевших людей или животных [59—62].

В ряде случаев хроматография может помочь в выявлении обстоятельств отравления людей ядовитыми веществами, в том числе наркотиками. При этом предъявляются не столь жесткие требования к длительности анализа. Это позволяет использовать не только варианты газовой хроматографии, но и методы высокоэффективной жидкостной хроматографии, что существенно расширяет возможности получения необходимой информации (рис. 8). Примеры использования хроматографических методов в таких случаях приведены в работах [54, 63-65]. Для аналитических целей при расследовании террористических актов либо фактов применения ядовитых, психотропных или иных сильнодействующих веществ особенно эффективно использование комбинации химико-аналитических методов, в частности хроматографии и массспектрометрии или хроматографии и ИК-Фурьеспектроскопии. В методе хромато-масс-спектрометрии масс-спектрометр по существу выполняет функцию хроматографического детектора. Однако, в отличие от других детектирующих устройств, масс-спектрометры позволяют не только зафиксировать факт элюирования из хроматографической колонки того или иного вещества, но и получить информацию о его химическом строении.

В отношении обнаружения следов загрязняющих веществ с выдачей информации о химической структуре вещества особую ценность представляет комбинация газовой или жидкостной хроматографии с массспектрометрическими анализаторами — хромато-массспектрометрия [66—70]. На основе этого метода в настоящее время интенсивно разрабатываются аналитические приборы, способные функционировать не только в стационарных лабораториях, но и на передвижных средствах — на автомобилях, самолетах, речных и морских судах и т.п. (рис. 9 и 10) [71—74].

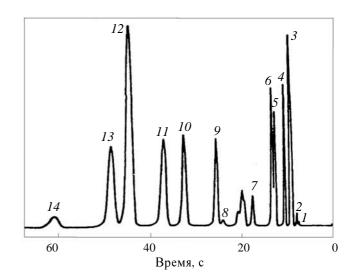


Рис. 8. Хроматограмма искусственной смеси взрывчатых веществ и таггантов, полученная методом высокоэффективной жидкостной хроматографии:

1 — октоген; 2 — гексоген; 3 — 1,3,5-тринитробензол; 4 — 1,3-динитробензол; 5 — нитробензол; 6 — тетрил; 7 — 3,4-динитротолуол; 8 — 2,4,6-тринитротолуол; 9 — 4-аминодинитротолуол; 10 — 2-аминодинитротолуол; 11 — 2,6-динитротолуол; 12 — 2,4-динитротолуол; 13 — 2-нитротолуол; 14 — 4-нитротолуол; 15 — 3-нитротолуол

Колонка ВЭЖХ, длина 250 мм, диаметр 4,6 мм, адсорбент Allure C18, величина пор 6 нм, размер зерна 5 мкм, рабочая температура 20 °С, подвижная фаза — смесь метанол/вода (1:1), расход 1 мл/мин; УФ-детектор (254 нм)

Во многих случаях полезная информация о природе и происхождении вещества, использованного при осуществлении террористического акта или других противоправных действий (отравление, распространение наркотиков и т.п.), может быть получена путем изучения изотопного состава веществ, содержащих атомы легких элементов — водорода, азота, углерода и кислорода. Приборы, позволяющие изучать изотопный состав химических соединений, обеспечивают очень высокую точность результатов. Это дает возможность выявлять источники поступления на нелегальный рынок взрывчатых, психотропных, ядовитых и других сильнодействующих веществ, в том числе

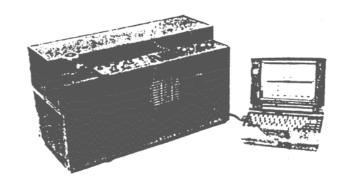


Рис. 9. Мобильный хромато-масс-спектрометр.

Разработка Конструкторско-технологического института геофизического и экологического приборостроения [72, 73]



Рис. 10. Хромато-масс-спектрометр «Хроматек — Кристалл ΓX -MC-DSQ».

Комбинация квадрупольного масс-спектрометра «Trace DSQ» (фирма «Термоэлектрон», США) и хроматографа «Кристалл» (фирма «Хроматек», Россия) [74]

наркотиков, фальсифицированных алкогольных напитков или пищевых продуктов, а также решать иные многочисленные и столь же сложные аналитические задачи [68, 75—78].

Таким образом, можно с уверенностью утверждать, что в настоящее время хроматографические методы, особенно те из них, в которых используется сочетание хроматографии с другими мощными видами аналитической техники, такими как ИК-Фурье-спектроскопия или масс-спектрометрия, занимают лидирующие позиции в решении задач предотвращения террористических актов или других противоправных действий, а также в последующем их расследовании.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. «Московский комсомолец», 26.05.2005.
- 2. Вандышев Б.А. Обнаружение взрывчатых веществ путем анализа их паров и частиц. Специальная техника. Сайт http://www.yandex.ru/yandsearch; analytica.pochta.ru/lit.htm.
- 3. *Руденко Б.А.*, *Руденко Г.И*. Высокоэффективные хроматографические процессы. Т. 1, 2. М.: Наука, 2003.
- 4. *Жуховицкий А.А., Туркельтауб Н.М.* Газовая хроматография. М.: Гостоптехиздат, 1962, 441 с.
- Sojak L., Krupčic J., Janak J. J. Chromatogr., 1980, v. 195, № 1, p. 43—64.
- Руденко Б.А. Химическая промышленность, 1993, № 7, с. 312—321.
- 7. *Halasz I., Gerlach H.-O.* Anal. Chem., 1966, v. 38, № 2, p. 281–283.
- 8. *Desty D.H. e. a.* In: Gas Chromatography. Eds N. Brenner, J.E. Callen, M.S. Weiss. New York, London: Academic Press, 1962, p. 105.
- 9. Scott R.P.W. Nature, 1960, v. 185, p. 312.

- 10. Scott R.P.W., Cumming C.A. In: Gas Chromatography. Ed. R.P.W. Scott. London: Butterworth, 1964, p. 126—134; русский перевод: Газовая хроматография. М.: Мир, 1964, с. 159—169.
- 11. Kaiser R. Ber. Bunzengesellschaft, 1965, Bd. 69, S. 826.
- 12. Wade R.L., Cram S.P. Anal. Chem., 1972, v. 44, № 1, p. 131.
- Gaspar G., Arpino P., Guiochon G. J. Chromatogr. Sci., 1977, v. 15, p. 256.
- 14. Кюллик Э.А., Кальюранд М.Р., Коэль М.Н., Применение ЭВМ в газовой хроматографии. М.: Наука, 1978, 127 с.
- 15. *Golay M.* J. High Resolut. Chromatogr. and Chromatogr. Commun., 1988, v. 11, № 1, p. 7.
- 16. Janik A. J. Chromatogr. Sci., 1976, v. 14., № 12, p. 589.
- 17. Janik A. Ibid., 1978, v. 16, № 2, p. 174.
- 18. Hawkes S.J. Ibid., 1977, v. 15, № 1, p. 89.
- 19. *Супина В*. Насадочные колонки в газовой хроматографии. М.: Мир, 1977, 256 с.
- 20. *Hatch F.W.*, *Parrish M.T.* Anal. Chem., 1978, v. 50, № 8, p. 1164—1168.
- 21. *Ober A.G., Cooke M.* J. Chromatogr., 1980, v. 196, № 2, p. 237—244.
- 22. Руденко Б.А., Кучеров В.Ф. Докл. АН СССР, 1962, т. 145, № 3, с. 577.
- Руденко Б.А., Гулевская В.И. Тр. 2 Всесоюзн. совещ. по химии нитросоединений. Москва, 1965 г. М.: Наука, 1965, с 22.
- 24. Kaiser R.E. J. Chromatogr., 1975, v. 112, p. 455.
- 25. Gaspar G. Ibid., 1991, v. 556, p. 331.
- 26. Yun H., Lee M.L. Field Analyt. Chem. and Technol., 1996, v. 1, p. 60.
- 27. Cramers C.A., Janssen H.J., van Deursen M.M., Leclercq P.A. J. Chromatogr., 1999, v. 856, p. 315.
- 28. Zepeck R. Chem. Techn., 1980, Bd. 9, № 4, S. 177-179.
- 29. Rounberger D.P., McDonald S.J., Lieb D.P., Fine D.H. In: Proc. 1st Intern. Sympos. On Explosive Detection Techlnology, Nov. 13—15, 1991, Atlantic City, N.J., USA, p. 703; русский перевод: сб. Оперативное детектирование взрывчатых веществ. Ред. В.М. Грузнов. Новосибирск: Новосибирский гос. университет, 1998, с. 88.
- 30. Джексон Р., Бромберг Э.Э.А. В сб.: Оперативное детектирование взрывчатых веществ. Ред. В.М. Грузнов. Новосибирск: Новосибирский гос. университет, 1998, с. 96.
- 31. Nacson S., Mitchner B., Legrady O., Siu T., Nargolwalla S. См. ссылку [29], p. 115.
- 32. Casida M.E., Casida K.C. J. Chromanogr., 1980, v. 200, p. 35-44.
- 33. Hawkes S.J. J. Chromatogr. Sci., 1977, v. 15, № 1, p. 89.
- 34. Rose A., Kempter R.E., US Patent № 3 319 403; Publ. 16. 04.67.
- 35. Champlin M.R.B., Hartwick R.A. J. Chromatogr. Sci., 1983, v. 21, № 10, p. 433.
- 36. Японский патент 57-13821, заявл. 12.02.73; опубл. 11.10.74; Японский патент 62-19760, заявл. 19.07.85.
- 37. European Patent Application 0035983. Заявл. 07.03.80; опубл. 16.09.81; Бюлл. 81/37.
- 38. *Hanai T., Hatano H., Nimura N., Kinoshita T.* J. High Resolut. Chromatogr. and Chromatogr. Commun., 1990, v. 13, № 4, p. 573.
- 39. Hegedus R.D. J. Chromatogr. Sci., 1988, v. 26, № 9, p. 425.
- 40. Солдатов В.П., Арчаков А.П., Ефименко А.П. и др. Авт. свид. СССР № 1635128, приоритет от 14.09.87; опубл. 15.03.91; Бюлл. изобр. № 10 (1991).

- 41. Солдатов В.П., Арчаков А.П., Ефименко А.П. и др. Авт. свид. СССР № 1635129, приоритет от 14.09.87; опубл. 15.03.91; Бюлл. изобр. № 10 (1991).
- 42. *Малахов В.В., Сидельников В.Н., Уткин В.А.* Докл. АН СССР, 1993, т. 329, № 6, с. 739.
- Солдатов В.П., Сидельников В.Н., Овечкин А.Н., Малахов В.В., Кузнецов В.В. Авт. свид. СССР № 1122111; приоритет от 05.08.83.
- 44. Солдатов В.П., Ефименко А.П., Науменко И.И. Авт. свид. СССР № 1642370, приоритет от 04.12.86.
- 45. Сидельников В.Н., Власов А.А., Жданов В.П., Малахов В.В. Авт. свид. СССР № 1459451, приоритет от 21.11.86.
- 46. Солдатов В.П., Ефименко А.П., Науменко И.И., Чертилина Л.Н. Авт. свид. СССР № 1659838, приоритет от 04.12.86; опубл. 30.06.91, Бюлл. изобр. № 24 (1991).
- 47. Грузнов В.М., Шишмарев А.Т., Филоненко В.Г., Балдин М.Н., Науменко И.И. Ж. анал. хим., 1999, т. 54, № 12, с. 1134—1140.
- 48. *Грузнов В.М.* Дисс. ... докт. хим. наук, Инст. физич. химии РАН, Москва, 1999.
- 49. Филоненко В.Г., Шишмарев А.Т., Коденев Г.Г., Соколов М.А., Грузнов В.М. и др. Быстродействующий переносный газовый хроматограф «ЭХО-020». Техническое описание и инструкция по эксплуатации. Новосибирск: ИЦ ГЭП СО РАН, 1994, 77 с.
- 50. Балдин М.Н., Горохов А.Ф., Рыболовлев В.Г., Федотов В.В., Чеплаков М.В. ЭХО-ПИД: характеристики и возможности применения. В сб.: Полевые аналитические методы и приборы. Материалы V Межрег. конф., 8, 9 сентября 1998 г., Новосибирский гос. университет, 1998, с. 14.
- 51. Ефименко А.П. Портативный газовый хроматограф с фотоионизационным детектором «ЭХО-ФИД»: возможности его применения. В сб.: Полевые аналитические методы и приборы. Материалы V Межрег. конф., 8, 9 сентября 1998 г., Новосибирский гос. университет, 1998, с. 17.
- 52. Конструкторско-технологический институт экологического и геофизического приборостроения СО РАН, Новосибирск, 2001. Просп. хроматографа ЭХО; website:http/ktigep.uigym.nsc.ru.
- Söderström M.T., Björk H., Hakkinen V.M.A, Kostiainen O., Kuitunen M.-L., Rautio M. J. Chromatogr. A, 1996, v. 742, p. 191–203.
- 54. Lloyd J.B.F. J. Chromatogr., 1983, v. 261, p. 391-406.
- 55. Hewitt C.N., Harrison R.M. Anal. Chim. Acta, 1985, v. 167, p. 277-287
- 56. Перегуд Е.А., Гернет Е.В. Химический анализ воздуха промышленных предприятий. Л.: Химия, 1973, 606 с.
- 57. Chromatographic Analysis of the Environment. Ed. R.L. Grob. New York: M. Dekker, 1975; русский перевод: Хроматографический анализ окружающей среды. М.: Химия, 1979, 606 с.

- 58. Förstner U. Umweltschutz Technik. Berlin, Heidelberg, etc.: Springer, 1990, 462 S.
- 59. Осипов Г.А., Демина А.М. Вестник РАМН, 1996, № 2, с. 52—59.
- 60. Осилов Г.А., Белобородова Н.В. Способ выявления возбудителя инфекционного процесса в стерильных биологических средах макроорганизма. Патент РФ № 2146368 от 10.03.2000; Бюлл. изобр. 2000 (№7).
- 61. Osipov G.A., Turova E.S. FEMS Microbiol. Rev., 1997, v. 20, p. 437–446.
- 62. *Beloborodova N.V., Osipov G.A.* Microbial Ecology in Yealth and Desease, 2000, v. 12, № 1, p. 12—21.
- 63. Yinon J. J. Chromatogr. A, 1996, v. 742, p. 205-209.
- 64. Kataoka V., Tsunoda N., Ohta H., Tsuge K., Takesago H., Seto Y. Ibid., 1998, 1. 824, № 2, p. 211—221.
- 65. Restek Information, 2003. Каталог фирмы «Рестек».
- 66 Хмельницкий Р.А., Бродский Е.С. Масс-спектрометрия загрязнений окружающей среды. М.: Химия, 1990, 182 с.
- 67. *Исидоров В.А., Зенкевич И.Г.* Хромато-масс-спектрометрическое определение следов органических веществ в атмосфере. Л.: Химия, 1982, 136 с.
- 68. Karasek F. W., Klement R.E. Basic Gas Chromatography Mass Spectrometry. Amsterdam, New York: Elsevier, 1988; русский перевод: Введение в хромато-масс-спектрометрию. М.: Мир, 1993, 236 с.
- 69. *Горелик Д.О., Конопелько Л.А.* Мониторинг загрязнений атмосферы и источников выбросов. М.: Изд. Стандартов, 1992, 160 с.
- 70. Thermo Finnigan, Finnigan Polaris, New GC-MS System, Проспект фирмы «Финниган», 1999.
- 71. Spectratrak Portable GC/MS. Viking Instrument Corporation, Chantilly, VA 20151; проспект фирмы «Викинг Инструментс», 2002.
- 72. The First Russian Mobile Chromato-Mass-Spectrometer. The Design and Technological Institute of Instrument Engineering for Geophysics and Ecology, RAS, Siberian Branch. Новосибирск: КТИ ГЭП, проспект, 1999.
- 73. *Макась А.Л., Трошков М.Л.* В сб.: Полевые аналитические методы и приборы. Новосибирск: КТИ ГЭП, 1998, с. 21—23
- 74. Кристалл-DSQ. Проспект фирмы «Хроматек». Чебоксары, 2004.
- 75. Галимов Э.М. Природа биологического фракционирования изотопов. М.: Наука, 1981, 130 с.
- 76. Галимов Э.М., Севастьянов И.С., Кульбачевская Е.В., Голявин А.А. Масс-спектрометрия, 2004, т. 1, № 1, с. 31.
- 77. Галимов Э.М., Севастьянов И.С., Кодина Л.А., Кульбачевская Е.В., Калашников В.А. Всероссийское совещание по геохимии изотопов. ГЕОХИ. Москва, ноябрь 2004, с. 31.
- 78. Ходеев Ю.С., Токарев М.И. Химия и рынок, 2003, № 5—6(30), с. 55—59.