

МЕТОДЫ ТВЕРДОФАЗНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ В АНАЛИЗЕ ВОЗДУХА РАБОЧЕЙ ЗОНЫ

С.В. Качин, Н.А. Козель, С.А. Сагалаков,
О.П. Калякина, О.Н. Кононова*

Рассмотрены методологические вопросы твердофазной спектроскопии (ТС): спектроскопии диффузного отражения, люминесцентной спектроскопии и твердофазной спектрофотометрии применительно к газовому анализу. Дана оценка эффективности использования вращающегося твердотельного чувствительного элемента. Приведены характеристики методик определения ряда приоритетных загрязнителей воздуха рабочей зоны методами ТС.

Аналитический контроль воздуха рабочей зоны - важное звено в комплексе мероприятий, направленных на аттестацию рабочих мест, улучшение условий труда работающих и снижение профессиональных заболеваний. Согласно данным ВОЗ, в промышленности используется до 500 тыс. соединений, из которых более 40 тыс. вредны для здоровья человека и около 12 тыс. – токсичны [1]. В последние годы промышленно-санитарная химия значительно продвинулась вперед в области химического анализа производственного воздуха за счет привлечения современных методов: главным образом газовой и жидкостной хроматографии, атомно-эмиссионной и атомно-абсорбционной спектроскопии. Вместе с тем, сложность химико-аналитического контроля и объем рутинных анализов значительно уменьшаются, если в основу первоначальных действий положена методология скрининга с привлечением тест-методов. Известны тест-методы (индикаторные трубки, таблетки, полоски) на основе модифицированных кремнеземов, пенополиуретанов и целлюлоз для контроля качества окружающей среды [2]. При этом недостаточно исследована возможность применения данных сорбентов в газовом анализе в сочетании с инструментальными методами, в частности методами твердофазной спектроскопии (ТС).

Методы ТС совмещают динамическую хемосорбцию определяемого соединения модифицированным твердотельным чувствительным элементом (ТЧЭ) и измерение на его поверхности выходного сигнала: коэффициента диффузного отражения (R) – спектроскопия диффузного отражения (СДО), интенсивности люминесценции (I) – люминесцентная спектроскопия (ЛС), оптической плотности (A) – твердофазная спектрофотометрия (ТСФ). Операция концентрирования позволяет добиться высокой чувствительности, а использование готовых (ТЧЭ) часто сводит к минимуму пробоподготовку [3].

Спектроскопия диффузного отражения

В спектроскопии диффузного отражения измеряют количество света, отраженного твердым образцом

$$R = I/I_0, \quad (1)$$

где R – коэффициент диффузного отражения, I_0 - интенсивность падающего на образец света, I - интенсивность отраженного от образца света.

Наиболее общая теория СДО изложена Кубелкой и Мунком [4, 5] и получила дальнейшее развитие в работах профессора Рунова [6, 7]. Для бесконечно толстого слоя окрашенных порошкообразных материалов с диаметром частиц несколько микрометров выведено уравнение

$$(1 - R_\infty)^2/2R_\infty = \beta/S, \quad (2)$$

где R_∞ - абсолютное диффузное отражение, β - коэффициент поглощения, S - коэффициент рассеяния света.

Вместо R_∞ обычно используют относительное диффузное отражение R, которое измеряют по отношению к стандартам MgO или BaSO₄. При этом значения β стандартов принимают равными нулю, а их абсолютное диффузное отражение - единице. Однако R_∞ стандартов не превышает 0,98-0,99, и на практике имеют дело с отношением

$$R_\infty \text{ образца}/R_\infty \text{ стандарта} \equiv R \quad (3)$$

С учетом этого допущения уравнение (2) можно записать в виде

$$F \epsilon(1-R)^2/2R = \beta/S, \quad (4)$$

где F - функция Кубелки-Мунка.

Коэффициент рассеяния β для слабопоглощающих образцов связан с молярным коэффициентом поглощения (ϵ) и концентрацией сорбата (C) уравнением

$$\beta = 2,3 \cdot \epsilon \cdot C. \quad (5)$$

Подставив это выражение в уравнение (4), получим

* © С.В. Качин, Н.А. Козель, С.А. Сагалаков, О.П. Калякина, О.Н. Кононова, Красноярский государственный университет, 2003.

$$F \equiv (1-R)^2/2R = 2,3\epsilon \cdot C/S, \quad (6)$$

откуда следует, что функция Кубелки-Мунка линейно связана с концентрацией сорбата, а зависимость $F = f(\lambda)$ совпадает со спектром его поглощения в растворе. Однако первое выполняется лишь для толстого слоя мелкодисперсных слабопоглощающих образцов, а второе - при условии, что S не зависит от длины волны. На диффузное отражение существенное влияние оказывает размер частиц образца и его влажность. С уменьшением размера частиц F увеличивается, что обусловлено уменьшением коэффициента рассеяния S . По этой же причине увеличивается диффузное отражение сухих образцов по сравнению с влажными.

При высоких значениях b вообще не удается корректно измерить спектр диффузного отражения, поскольку при $R \ll 1$ и точности измерения диффузного отражения порядка нескольких тысячных долей даже небольшие изменения R приводят к значительным изменениям величины F . В этом случае эффективным может оказаться «разбавление» интенсивно окрашенных порошкообразных образцов сорбентом.

При низких значениях b спектр диффузного отражения в значительной мере искажается из-за наложения рассеяния света матрицей. В этом случае спектр диффузного отражения, аналогичный спектру, где влияние матрицы не столь существенно, можно получить вычитанием при каждой длине волны значений F сорбента из значений F сорбата.

В определенных случаях возможно влияние зеркальной составляющей и люминесценции образца. Зеркальное отражение накладывается на диффузное, что приводит к искажению спектров и отклонению зависимости $F = f(C)$ от линейной. Для устранения зеркальной составляющей отражение измеряют между скрещенными пластинами или призмами или «разбавляют» образец стандартами MgO , $BaSO_4$ и др. Люминесцирующие образцы рекомендуется исследовать в коротковолновой части спектра, где артефакты при измерении диффузного отражения незначительны.

Погрешность определения dc/c в СДО можно рассчитать, продифференцировав уравнение (6)

$$dc/c = [(R+1)/(R-1)]dR/R. \quad (7)$$

Если принять абсолютную погрешность измерения R 1%, т.е. $dR=0,01$, то минимальное значение dc/c соответствует положительному решению квадратного уравнения

$$R^2 + 2R - 1 = 0, \quad (8)$$

т.е. $R=0,414$, а теоретический диапазон значений R , при котором dc/c не превышает удвоенного значения минимальной погрешности, равен 0,106-0,808. На рис. 1 представлена теоретическая зависимость относительной ошибки от диффузного отражения.

Экспериментальные зависимости относительной погрешности определения сорбированных соединений от диффузного отражения отличаются от теоретических, обнаруживая также влияние размера частиц и значения λ . Так, для кремнеземов с различной геометрической структурой для минимизации погрешности измерений рекомендуется использовать мелкодисперсные образцы и отдавать предпочтение реакциям, продукты которых поглощают при возможно больших длинах волн видимого диапазона спектра.

Практика показала, что при разработке методик определения ряда соединений методом СДО минимальное значение относительного стандартного отклонения не превышает 0,05.

Концентрационные зависимости F от содержания сорбата для большинства изученных матриц (кремнеземы, целлюлозы, пенополиуретаны) линейны в пределах двух порядков концентраций и совпадают, как правило, с начальными линейными участками изотерм сорбции соединений. В то же время зависимости $R=f(C)$ нелинейны (рис. 2). Авторы [7] рассмотрели вопрос, насколько зависимость $R=f(C)$ отличается от линейной для нескольких диапазонов изменения диффузного отражения, наиболее часто использующихся в практике анализа. Результаты расчетов показали, что зависимость $R=f(C)$ ближе к линейной при больших концентрациях реагента, входящего в состав чувствительного элемента. При этом погрешность ΔC увеличивается по мере образования продукта реакции и уменьшения R .

Для интенсивно окрашенных образцов ($\epsilon \sim 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) пределы обнаружения отдельных соединений методом СДО составляют 10^{-10} М/г, нижние границы определяемых содержаний в 3-5 раз больше. С учетом массы сорбентов в чувствительных элементах (0,5 г кремнеземы, 0,02 г бумажные фильтры) в отсутствие упомянутых

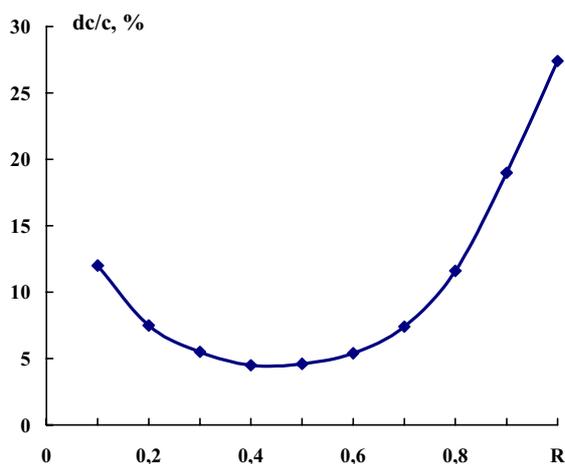


Рис. 1. Зависимость относительной ошибки от диффузного отражения [8]

ность ΔC увеличивается по мере образования продукта реакции и уменьшения R .

Для интенсивно окрашенных образцов ($\epsilon \sim 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) пределы обнаружения отдельных соединений методом СДО составляют 10^{-10} М/г, нижние границы определяемых содержаний в 3-5 раз больше. С учетом массы сорбентов в чувствительных элементах (0,5 г кремнеземы, 0,02 г бумажные фильтры) в отсутствие упомянутых

выше оптических артефактов пределы обнаружения при молекулярной массе соединений ~500 достигают $nЧ10^{-2}$ и $nЧ10^{-3}$ мкг соответственно.

Люминесцентная спектроскопия

В сорбционно-люминесцентном методе анализа измеряют интенсивность люминесценции сорбатов (I_{lum}). Для низких значений люминесценции известно уравнение [10], связывающее величину измеряемого сигнала с оптическими характеристиками образца

$$I_{lum} = I_0 \cdot \Phi_{lum} \cdot 2/3\beta \cdot l \cdot (1 - 4/30 \cdot S \cdot l^2 \cdot \beta), \tag{9}$$

где Φ_{lum} - квантовый выход люминесценции, l - толщина слоя, остальные обозначения аналогичны указанным ранее.

Количество экспериментальных данных о люминесценции сорбатов на порошкообразных матрицах невелико [11]. В [6] на примере родамина 6Ж показано, что с увеличением толщины слоя l интенсивность излучения возрастает, а насыщение сигнала происходит только при больших содержаниях красителя ($> 2,5 \cdot 10^{-8}$ М/г) и $l > 3$ мм. Во всех случаях при $l = 5$ мм независимо от содержания красителя и геометрической структуры кремнезема оптические артефакты, связанные с изменением толщины слоя, исчезают. С увеличением размера частиц, как правило, увеличивается диапазон линейности градуировочных характеристик и коэффициент чувствительности.

На рис. 3 приведены типичные зависимости интенсивности люминесценции чувствительных элементов на основе целлюлозы с различным содержанием определяемых соединений в газовой фазе. Градуировочные зависимости, изображенные на рис. 3, вполне удовлетворительно описываются полиномом второй степени

$$C = k_1 + k_2 I + k_3 I^2, \tag{10}$$

где k_1, k_2, k_3 - коэффициенты полинома.

Для интенсивно флуоресцирующих соединений пределы их обнаружения в фазе сорбентов (кремнезема, пенополиуретаны, целлюлозы) на один-два порядка ниже по сравнению с методом спектроскопии диффузного отражения, а относительные стандартные отклонения равны 0,04 - 0,06. Методологические вопросы сорбционно-люминесцентного анализа изложены в работах [12, 13].

Твердофазная спектрофотометрия

Твердофазная спектрофотометрия является современным гибридным методом анализа, рационально сочетающим концентрирование и последующее прямое измерение светопоглощения сорбента после сорбции им определяемого элемента. Метод ТСФ привлекателен в связи с неограниченными возможностями сочетания органических реагентов и различных сорбентов неорганической или органической природы.

Твердофазная спектрофотометрия была предложена в 1976 году японскими химиками К. Йошимурой, Х. Ваки и С. Охаши, впервые обнаружившими прямую пропорциональную зависимость между концентрацией иона в исходном растворе и светопоглощением твердой фазы [15]. Авторами было показано, что даже при толщине слоя сорбента 0,1 см чувствительность определения повышается ~ в 10 раз по сравнению с аналогичными измерениями в растворах, а погрешность метода не превышает 5 - 10%. За последние 20 лет после выхода в свет указанной статьи [15] метод ТСФ успешно развивался в ос-

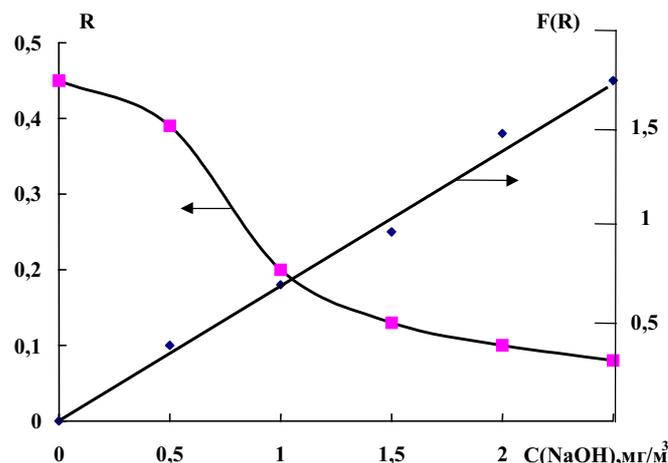


Рис. 2. Концентрационные зависимости для определения аэрозолей сильных оснований в воздухе с использованием бромфенолового синего, иммобилизованного на фильтре «красная лента»; $\lambda=590$ нм [9]

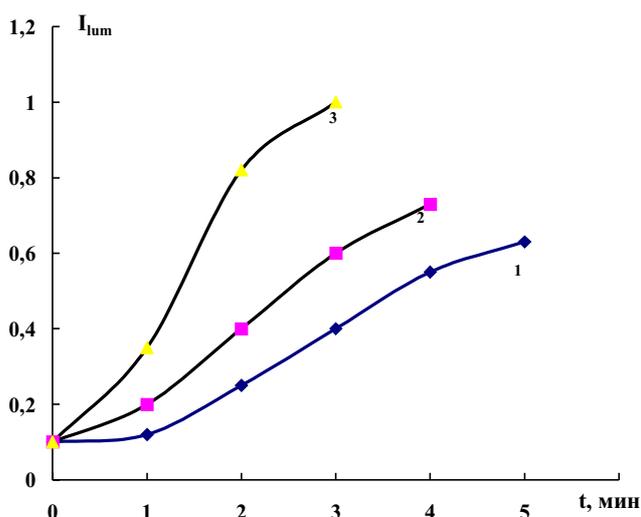


Рис. 3. Зависимость интенсивности люминесценции чувствительного элемента от времени пропускания газовой смеси (0,5 л/мин) с различным содержанием формальдегида: 1-3 - соответственно 0,5; 1,0; 2 мг/м³ [14]

новном применительно к растворам, что нашло отражение в многочисленных публикациях и обзорах [2, 6, 16-24]. Для определения NO_2 в воздухе авторы [25] использовали метод двухволновой ТСФ. За аналитический сигнал принималась разность:

$$\Delta A_{\text{RX}} = A^{\lambda_{\text{max}}}_{\text{RX}} - A^{\lambda_{\text{min}}}_{\text{RX}} - \Delta A, \quad (11)$$

где $A^{\lambda_{\text{max}}}_{\text{RX}}$, $A^{\lambda_{\text{min}}}_{\text{RX}}$ - оптическая плотность окрашенного соединения в фазе сорбента при λ_{max} и λ_{min} соответственно; ΔA - поправка на поглощение сорбента.

При настройке фотометрического прибора на 100 процентов пропускания по исходному сорбенту значение ΔA в уравнении (11) можно свести к нулю. На рис. 4 представлены зависимости аналитического сигнала ТЧЭ- NO_2 от содержания диоксида азота в воздухе.

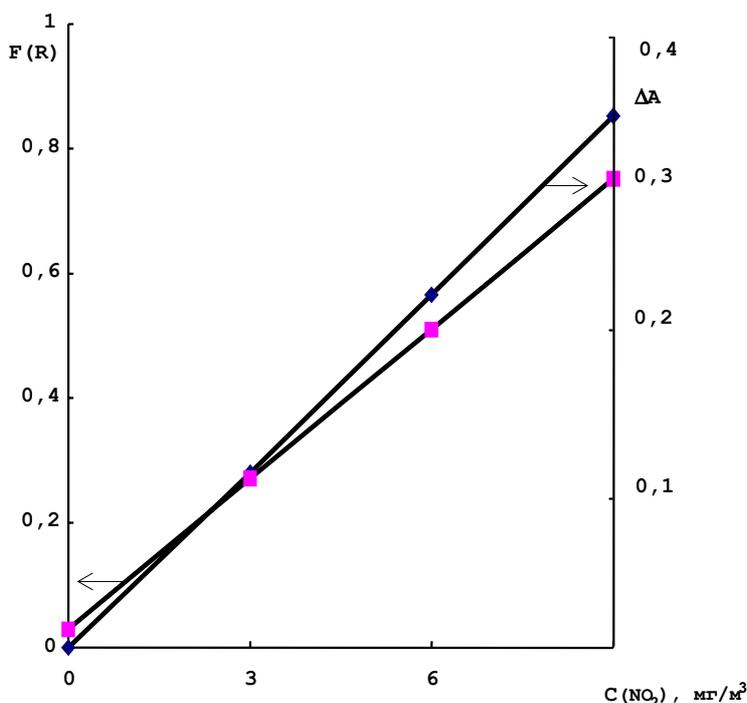


Рис. 4. Зависимость аналитического сигнала ($F(R)$, ΔA) ТЧЭ- NO_2 от содержания диоксида азота в воздухе; $\lambda=525$ нм [25]

Особенности взаимодействия газообразного компонента с поверхностью твердого чувствительного элемента

Оптимизация основных стадий методов ТС – сорбционного концентрирования, химической реакции определяемого компонента с иммобилизованным на поверхности ТЧЭ реагентом и измерения выходного сигнала – включает в себя изучение условий по эффективному использованию ТЧЭ как с кинетической точки зрения, так и по их аналитическим свойствам. Можно предположить, что в газовом анализе большинство ТЧЭ будут функционировать в диффузионном режиме. Из положений классической физической химии известно, однако, что быстрому подводу определяемого компонента из газовой фазы к поверхности твердого тела препятствует пограничный слой среды определенной толщины (δ)

$$\delta \sim (v\eta l / \nu)^{0.5}, \quad (12)$$

где ν - кинематическая вязкость среды (для воздуха $\nu=1,54 \cdot 10^{-5}$ м²/с); l - длина обтекаемого тела, м; ν - скорость потока, м/с.

Поэтому следует ожидать, что наличие пограничного слоя будет затруднять быстрый контакт анализируемого газа с поверхностью ТЧЭ и замедлять развитие аналитического сигнала. Авторы [9, 25, 26] оценили величину данного эффекта и определили действия по его регулированию. Для этого использован наиболее простой с точки зрения решаемых газодинамикой задач метод вращающегося диска. Реализация этого метода применительно к газовому анализу заключается в проведении химической реакции на вращающихся образцах, выполненных в виде таблеток. Как известно, при изменении угловой скорости вращения образца толщина пограничного слоя δ также меняется:

$$\delta = 3,6(\nu/\omega)^{0.5}, \quad (13)$$

где ω - угловая скорость вращения образца, с⁻¹. Таким образом, изменение угловой скорости вращения позволяет до известных пределов регулировать толщину пограничного слоя, т.е. управлять слоем.

Для экспериментальной проверки сделанных заключений была создана установка на базе спектрофотометра СФ-18, снабженного специальной газовой камерой (рис. 5). Предварительно таблетированный ТЧЭ (1) фиксировали на валу электродвигателя (2) с помощью обоймы (3), охватывающей боковую поверхность ТЧЭ и устанавливали в проточную газовую камеру (4). Затем включали электродвигатель с угловой скоростью вращения до 300 с⁻¹ и пропускали над торцевой поверхностью ТЧЭ анализируемый газ. Обнаружен эффект увеличения аналитического сигнала на вращающихся образцах по сравнению с неподвижными.

На рис. 6 в качестве примера приведены зависимости изменения коэффициента диффузного отражения ТЧЭ- HCl от времени пробоотбора газовой смеси на неподвижный и вращающийся образцы. Определяемым компонентом являлся хлороводород, индикатором - метиловый оранжевый, иммобилизованный на порошковой целлюлозе. ТЧЭ- HCl в виде таблеток диаметром 15 и высотой 2 мм, которые получали в пресс-форме при давлении $5,54 \cdot 10^3$ кПа. Изменения амплитуды аналитического сигнала через 10 минут пробоотбора газовой смеси состави-

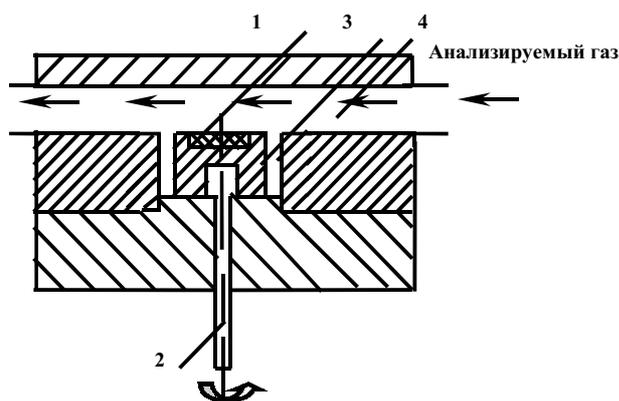


Рис. 5. Схема газовой камеры

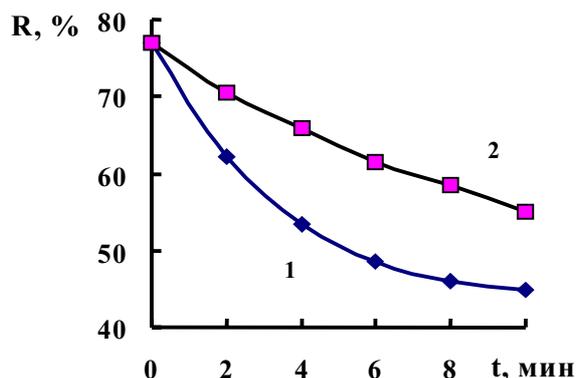


Рис. 6. Зависимость коэффициента диффузного отражения (R) ТЧЭ-НСI от времени пробоотбора газовой смеси на вращающийся (1) и неподвижный (2) образцы; $C_{НСI}=0,5 \text{ мг/м}^3$; $\omega=200 \text{ с}^{-1}$; $\lambda=560 \text{ нм}$

ли 17% и 35% соответственно для неподвижного и вращающегося ТЧЭ-НСI. Этот факт подтверждает, что ТЧЭ функционируют в диффузионном режиме. Изменения аналитического сигнала ТЧЭ во времени $\left(\frac{dR}{d\tau}\right)$ при про-

чих равных условиях зависят от природы сорбента. Наибольшие изменения $\left(\frac{dR}{d\tau}\right)$ отмечены при использовании

ТЧЭ на основе порошковой целлюлозы (рис. 7).

Таким образом, использование вращающихся ТЧЭ, работающих в диффузионном режиме, должно приводить к повышению чувствительности и экспрессности аналитических измерений.

Еще одно свойство вращающегося диска – равнодоступность поверхности, что в практическом приложении обеспечивает равномерное загазовывание ТЧЭ и, соответственно, одинаковое развитие аналитического сигнала на всей площади диска. Последнее весьма важно для повышения точности аналитических измерений.

Вместе с тем, на практике при использовании ТЧЭ на основе сорбентов пористой структуры пробоотбор в ряде случаев целесообразнее проводить в режиме массопереноса анализируемой газовой смеси через поры стационарного ТЧЭ. При таком режиме пробоотбора можно использовать сравнительно простые серийно выпускаемые пробоотборные устройства (ручные, электрические, с пневмоприводом). При этом в оптимальных условиях степень улавливания определяемых соединений из газовой фазы составляет, как правило, 0,95-1.

Методики определения

Проведенные исследования послужили основой для разработки сорбционно-спектроскопических методик определения ряда приоритетных загрязнителей воздуха рабочей зоны [25, 27-33]. Характеристики методик приведены в табл. 1. В соответствии с требованиями к анализу воздуха рабочей зоны методики обеспечивают определение веществ в анализируемом воздухе на уровне 0,5 ПДК и выше в присутствии сопутствующих примесей с суммарной погрешностью, не превышающей $\pm 25\%$. В табл. 2 приведены результаты определения загрязнителей в модельных воздушных смесях. Как видно из табл. 2, получены правильные и достаточно воспроизводимые результаты. Причем применение вращающегося ТЧЭ-НСI улучшает воспроизводимость аналитических определений.

Разработанные методики успешно апробированы на реальных объектах – Производственном объединении «Сосновоборский машиностроительный завод», Канском хлопчатобумажном комбинате (табл. 3).

Основные достоинства разработанных методик по сравнению с используемыми в системе Минздрава России - экспрессность (время анализа, как правило, не превышает 20 мин, объем анализируемого воздуха составляет несколько литров), экономичность, простота, возможность как инструментальной, так и визуальной индикации аналитического сигнала. Методики реализуются на серийно выпускаемых приборах.

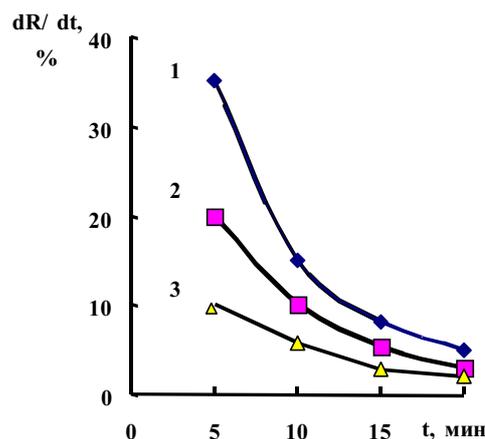


Рис. 7. Изменения аналитического сигнала во времени (dR/dt) ТЧЭ-НСI на основе порошковой целлюлозы (1), силихрома С 80 (2), силасорба 600 (3); $C_{НСI}=10 \text{ мг/м}^3$; $\omega=200 \text{ с}^{-1}$; $\lambda=560 \text{ нм}$

Характеристики методик определения загрязнителей воздуха рабочей зоны методами твердофазной спектроскопии

Определяемое соединение	Метод определения	Диапазон определяемых содержаний, мг/м ³ (ПДК)	Суммарная погрешность определения, %	Соединения, не мешающие определению, мг/м ³
Формальдегид	ЛС	0,2 - 15 (0,4 - 30)	21	Фенол до 5; NH ₃ , HF, SO ₂ , H ₂ S, до 10; C ₂ H ₅ OH, CH ₃ COOH до 50
NH ₃	ЛС	4 - 100 (0,2 - 5)	23	Фенол до 10; NO _x до 30; SO ₂ , HCl до 50; HF до 100
HF	СДО	0,1 - 1 (0,2 - 20)	21	HCl, H ₃ PO ₄ , SO _x , CO, CO ₂ до 10
HCl	СДО	0,4 - 16 (0,1 - 3)	21	NO ₂ , SO ₂ до 2; Cl ₂ до 10; H ₂ S до 100, CO
CH ₃ COOH	СДО	2,5 - 25 (0,5-5)	21	NO _x , NH ₃ , SO ₂ до 3; HF до 5; H ₂ S, CH ₂ O, фенол до 50
Оксиды азота	ТСФ	1 - 10 (0,5 - 5)	20	H ₂ S до 10; CH ₂ O, SO ₂ до 20; HF, NH ₃ , HCl до 50
Аэрозоли сильных оснований	СДО	0,25 - 2,5	22	C ₂ H ₅ OH, CO, CO ₂ , ацетон до 5

Таблица 2

Результаты определения загрязнителей в модельных воздушных смесях методами твердофазной спектроскопии (n=5; P=0,95)

Определяемый компонент	Содержание, мг/м ³		S _r	$\pm \frac{t_p S}{\sqrt{n}}$	e, %
	введено	найдено			
NH ₃	10	9	0,13	2	-10
	20	21	0,08	2	+5
	60	58	0,06	4	-3
HF	0,1	0,11	0,08	0,01	+10
	0,5	0,48	0,08	0,05	-4
	1,0	0,94	0,06	0,07	-6
CH ₃ COOH	2,5	2,3	0,01	0,3	-8
	15	16	0,05	1	+7
	25	26	0,04	1	+4
Аэрозоли сильных оснований	0,6	0,56	0,07	0,05	-7
	2,0	2,1	0,05	0,1	+5
	5,0	4,8	0,04	0,2	-4
Формальдегид	0,15	0,17	0,08	0,03	+9
	2,0	2,2	0,07	0,2	+5
	15	14,5	0,04	1,2	-9
Оксиды азота	0,7	0,76	0,04	0,07	+9
	2,0	2,1	0,04	0,2	+5
	6,5	5,9	0,01	0,3	-9
HCl	0,15	0,17(0,14)*	0,15(0,12)*	0,03(0,02)*	+13(-7)*
	2,2	2,1(2,2)*	0,08(0,04)*	0,2(0,1)*	-5(0)*
	15	14,5(14,6)*	0,07(0,03)*	1,3(0,6)*	-3(-3)*

*Вращающийся ТЧЭ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Кузьмин Н.М. Концепция эколого-аналитического контроля в Российской Федерации/Н.М. Кузьмин, Е.Я. Нейман, А.А. Попов//Системы эколого-аналитического контроля в действии. - М: Фолиум, 1994. - С. 6-11.
- Золотов Ю.А. Химические тест-методы анализа/Ю.А. Золотов, В.М. Иванов, В.Г. Амелин. - М.: Едиториал. УРСС, 2002. - 304 с.

Результаты определения приоритетных загрязнителей воздуха рабочей зоны стержневого отделения
Производственного объединения «Сосновоборский машиностроительный завод» (ПО СМЗ) и Канского
хлопчатобумажного комбината (КХБК) (n=5; P=0,95)

Объект анализа	Определяемое соединение	Найдено, $\bar{x} \pm \frac{t_p S}{\sqrt{n}}$, мг/м ³	
		контрольным методом	сорбционно-спектрометрическим методом
ПО СМЗ	Формальдегид	2,0 0,1	2,43 0,05
	Оксиды азота	3,75 0,09	3,99 0,05
		6,25 0,05	6,30 0,02
12,72 0,08		12,70 0,05	
КХБК	HCl	0,9 0,1	1,10 0,03
		9,7 0,5	9,02 0,09
	СНЗСООН	5,3 0,1	5,7 0,1
		12,1 0,5	11,8 0,1
	Аэрозоли сильных оснований	5,3 0,7	5,7 0,1
		12,1 0,5	11,8 0,1

3. Рунов В.К. Молекулярные сорбционно-спектрометрические методы анализа вод и воздуха/В.К. Рунов, С.В. Качин//Заводск. лаборатория. - 1993. - Т. 59. - № 7. - С. 1-4.
4. Kubelka P. Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche/P. Kubelka, F. Munk//Z. Tech. Phys. - 1931. - Bd. 12. - S. 593-601.
5. Kubelka P. New contribution to the optics of intensely light-scattering materials. Part 1. //J. Opt. Soc. Amer. - 1948. - Vol. 38. - No. 5. - P. 448-457.
6. Рунов В.К. Развитие оптических сорбционно-молекулярно-спектрометрических методов анализа. Дис... д-ра хим. наук./В.К. Рунов - М.: МГУ, 1994.
7. Рунов В.К. Оптические сорбционно-молекулярно-спектрометрические методы анализа. Методические вопросы количественных измерений в спектроскопии диффузного отражения/В.К. Рунов, В.В. Тропина//Журн. аналит. химии. - 1996. - Т. 51. - №1. - С. 71-77.
8. Frec R.W. Diffuse reflectance spectroscopy in environmental problem-solving/ R.W. Frec, J.D. MacNeil//CRC Press: Cleveland, OH, 1973. - 214 p.
9. Козель Н.А. Сорбционно-спектрометрическое определение некоторых приоритетных загрязнителей воздуха рабочей зоны. Дис... канд. хим. наук./Н.А. Козель. - Красноярск, 2000.
10. Goldman J. Quantitative analysis on thin-layer chromatograms. Theory of absorption and fluorescent densitometry/ Goldman J.//J. Chromatogr. - 1973. - Vol. 78. - P. 7-19.
11. Oldham P.B. Molecular fluorescence, phosphorescence, and chemiluminescence spectrometry/P.B. Oldham, M.E. McCarroll, L.B. McGown, I.M. Warner//Anal. Chem. - 2000. - Vol. 72. - No. 12. - P. 197R-209R.
12. Рунов В.К. Сорбционно-люминесцентный анализ/В.К. Рунов//Российский химический журнал. - 1994. - Т. 38. - №1. - С. 36-41.
13. Дмитриенко С.Г. Методические вопросы количественных измерений в оптическом сорбционно-молекулярно-спектрометрическом анализе с применением пенополиуретанов/С.Г. Дмитриенко, Е.В. Логинова, О.А. Косырева, Е.Я. Гурарий, И.Л. Колядкина, В.К. Рунов//Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. - 1996. - Т. 37. - № 4. - С. 367-375.
14. Качин С.В. Сорбционно-люминесцентное определение формальдегида в воздухе/С.Н. Калякин, А.А. Попов, В.К. Рунов//Заводск. лаборатория. - 1994. - Т. 60. - № 7. - С. 2-3.
15. Joshimura K. Ion-exchange colorimetry/K. Joshimura, H. Waki, S. Ohashi// Talanta. - 1976. - Vol. 23.- No 3. - P. 449-454.
16. Joshimura K. Ion-exchange phase absorptiometry for trace analysis/K. Joshimura, H. Waki//Talanta. - 1985. - Vol. 32. - No. 5. - P. 345-352.
17. Joshimura K. Enhancement of sensitivity of ion-exchange spectrophotometry by using a thick ion-exchange layer/ K. Joshimura, H. Waki//Talanta. - 1987. - Vol. 34. - No. 2. - P. 239-242.
18. Joshimura K. Implementation of ion-exchange absorptiometric detection in flow analysis systems/K. Joshimura// Anal. Chem. - 1987. - Vol. 59. - No. 24. - P. 2922-2924.
19. Hause U. Determination of trace amounts of iron in highly purified water by ion-exchange phase absorptiometry combined with flow analysis/U. Hause, K. Joshimura//Analyst. - 1992. - Vol. 117. - No. 9. - P. 1501-1506.
20. Joshimura K. Recent progress in solid-phase spectrometry: Its application to flow analysis/K. Joshimura, S. Matsuoka//Laboratory robotic and automation. -1993. - Vol. 5. - P. 231-244.

21. Терлецкая А.В. Применение твердофазной фотометрии в анализе вод/ А.В. Терлецкая, Т.А. Богословская// Химия и технология воды. - 1994. - Т. 6. - №4. - С. 388-396.
22. Брыкина Г.Д. Твердофазная спектрофотометрия/Г.Д. Брыкина, Д.Ю. Марченко, О.А. Шпигун//Журн. аналит. химии. - 1995. - Т. 50. - № 5. - С. 484-491.
23. Саввин С.Б. Сорбционно-спектроскопические и тест-методы определения ионов металлов на твердой фазе ионообменных материалов/С.Б. Саввин, В.П. Дедкова, О.П. Швоева//Успехи химии. - 2000. - Т. 69. - № 3. - С. 203-217.
24. Дмитриенко С.Г. Пенополиуретаны в химическом анализе: сорбция различных веществ и ее аналитическое применение/С.Г. Дмитриенко, Ю.А. Золотов//Успехи химии. - 2002. - Т. 71. - № 2. - С. 180-197.
25. Kachin S.V. Determination of some air pollutants by solid-phase spectroscopy methods/S.V. Kachin, O.N. Kononova, N.A. Prikhodko, S.A. Sagalakov, A.G. Kholmogorov//Ecological Congress. - 1998. - Vol. 2. - No. 1. - P. 5.
26. Коцоев С.А. Фотоколориметрический способ определения газообразных примесей воздуха/ С.А. Коцоев, М.Е. Царегородцев, А.А. Попов, С.В. Качин, В.К. Рунов //Авторское свидетельство СССР № 1829005 от 13.10.1992 г.
27. Морозова Н.Б. Индикаторный состав для определения хлористого водорода в газовой фазе/ Н.Б. Морозова, С.В. Качин, А.А. Попов//Патент РФ № 2017689 от 15.08.1994 г.
28. Качин С.В. Индикаторный состав для определения фтористого водорода в газовой фазе/ С.В.Качин, Е.В. Фоменко, Н.А. Приходько, А.А. Попов //Патент РФ № 2078343 от 27.04.1997 г.
29. Качин С.В. Индикаторный состав для определения уксусной кислоты в газовой фазе/ С.В.Качин, Н.А. Приходько, А.А. Попов //Патент РФ № 2099701 от 20.12.1997 г.
30. Дурнев В.Ф. Состав чувствительного элемента для определения формальдегида в воздухе/ В.Ф. Дурнев, С.Н. Калякин, С.В. Качин, В.К. Рунов // Патент РФ № 2091768 от 27.09.1997 г.
31. Качин С.В. Твердофазная колориметрия/ С.В. Качин, О.Н. Кононова, О.П. Калякина, Н.А. Приходько, А.Г. Холмогоров//Учебн. пособие. – Красноярск: КрасГУ, 1997. - 103 с.
32. Приходько Н.А. Индикаторный состав для определения аэрозолей сильных оснований в газовой фазе / Н.А. Приходько, С.В. Качин, А.А. Попов //Патент РФ № 2114429 от 27.06.1998 г.
33. Качин С.В. Сорбционные эколого-аналитические системы для выделения, концентрирования и определения различных веществ/С.В. Качин, О.Н. Кононова, О.П. Калякина, Н.А. Козель, С.А. Сагалаков, А.Г. Холмогоров //Матер. межд. симп. «Разделение и концентрирование в аналитической химии» - Краснодар, 2002. - С. 259-260.

SOLID-PHASE SPECTROSCOPY METHODS IN ANALYSIS OF WORKING AREA AIR

**S.V. Kachin, N.A. Kozel, S.A. Sagalakov,
O.P. Kalyakina, O.N. Kononova**

Different methods of solid-phase spectroscopy-diffusion reflection and luminescence spectroscopy as well as solid-phase spectrophotometry – were investigated for gas analysis. The efficiency of use of rotatable solid state sensitive element was evaluated. The characteristics of method for determination of same pollutants of working area air by solid-phase spectroscopy were presented.