



УДК 544

Парофазный газохроматографический анализ водных растворов с селективным поглощением газа-экстрагента

Родинков О.В., Писарев А.Ю., Москвин Л.Н.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург

Поступила в редакцию 28.12.2014 г.

Предложен новый вариант парофазного газохроматографического анализа, основанный на концентрировании экстрагируемых аналитов в газовой фазе за счёт селективного поглощения газа-экстрагента. В качестве последнего использован диоксид углерода, который практически мгновенно поглощается твердым гидроксидом натрия. Аналитические возможности предложенного метода проиллюстрированы на примере определения алифатических и ароматических углеводородов. Установлено, что при отсутствии химического взаимодействия аналитов с поглотителем газа-экстрагента, разработанный метод позволяет, как минимум на порядок увеличить концентрацию аналитов в газовой фазе и во столько же раз снизить пределы их обнаружения.

Ключевые слова: газовая хроматография, алифатические и ароматические углеводороды, парофазный анализ, концентрирование, газовая экстракция, диоксид углерода, поглощение газа-экстрагента.

Headspace analysis of aqueous solutions coupled with a selective absorption of the gas-extractant

Rodinkov O.V., Pisarev A.Yu., Moskvina L.N.

Saint Petersburg State University, St. Petersburg

A new headspace gas chromatographic technique was developed, involving analyte concentrating through selective sorption of gas-extractant. Carbon dioxide was used as a gas-extractant due to opportunity to be sorbed selectively by solid sodium hydroxide. In instance of aromatic and aliphatic hydrocarbons is shown possibility to increase analyte concentration in gas phase and, thus, sensitivity by a factor of at least ten in case of no reaction between analytes and sorbent.

Keywords: gas chromatography, aromatic and aliphatic hydrocarbons, headspace analysis, concentrating, gas extraction, carbon dioxide, gas-extractant sorption

Введение

В настоящее время основным методом определения летучих органических соединений (ЛОС) является метод газовой хроматографии [1,2]. Это объясняется низкими пределами обнаружения, универсальностью и высокой селективностью метода, а также относительной простотой аппаратного оформления. Определение большинства ЛОС в водных объектах окружающей среды и в питьевой воде также

основано на газохроматографическом методе [3-8]. При контроле качества воды важным этапом является определение летучих алифатических и ароматических углеводородов. Для решения этой задачи обычно используют различные варианты парофазного анализа (ПФА), основанные на газовой экстракции ЛОС из анализируемых водных проб с последующим газохроматографическим определением их в газовой фазе [5,9,10]. В зависимости от коэффициентов распределения ЛОС между водной и газовой фазой, применение ПФА позволяет повысить чувствительность анализа на 1-3 порядка по сравнению с прямым вводом водной пробы в испаритель газового хроматографа.

Однако, предельно допустимые концентрации некоторых ЛОС, в частности бензола, в природных и питьевых водах могут составлять несколько мкг/л (ppb). Для определения столь низких концентраций, зачастую, даже в случае ПФА необходимо прибегать к дополнительному концентрированию. Чаще всего для этого ПФА сочетают с газо-адсорбционным концентрированием аналитов из газовой фазы. При этом может использоваться сорбционное концентрирование ЛОС в сочетании со статической газовой экстракцией (ПФА ТФМЭ) [11-15], а также с динамической [13,16,25] и с непрерывной экстракцией [17-19]. При динамической газовой экстракции поток газа-экстрагента проходит через неподвижную жидкую фазу, а в случае непрерывной – через подвижную жидкую фазу (обе фазы являются подвижными). В этих случаях метод называют «Purge and trap» (РАТ). Результаты прямого сравнения аналитических возможностей методов ПФА ТФМЭ и РАТ [13] не выявили явного превосходства одного из них. Существенным преимуществом РАТ является возможность реализации экстракции ЛОС в непрерывном on-line режиме [20-21]. Однако в обоих случаях необходимо считаться с проблемой полноты выделения ЛОС на стадии термодесорбции, что может послужить причиной низкой прецизионности и правильности результатов анализа [22].

Цель настоящей работы разработка нового варианта ПФА водных растворов с дополнительным концентрированием ЛОС за счет селективного поглощения самого газа-экстрагента. В качестве газа-экстрагента, способного к селективному поглощению, выбран диоксид углерода, для которого предложен ряд высокoeffективных поглотителей.

Теоретическая часть

При осуществлении газовой экстракции молярная доля i -го экстрагируемого аналита (n_i) в газовой фазе над исследуемым раствором равна:

$$n_i = \frac{p_i}{p_i + \sum p_j + P_L^0 + P_{EG}} \quad (1)$$

где p_i – парциальное давление i -ого экстрагируемого аналита; $\sum p_j$ – сумма парциальных давлений других летучих компонентов, присутствующих в растворе, и примесей в газе-экстрагенте; P_L^0 – давление насыщенного пара жидкости при данной температуре; P_{EG} – давление газа-экстрагента. При парофазном анализе водных растворов при комнатной температуре и использовании достаточно чистых газо-экстрагентов, основной вклад (более 95%) в знаменатель выражения (1) вносит величина P_{EG} . Таким образом, при селективном поглощении газ-экстрагента молярная доля экстрагируемых веществ в газовой фазе должна увеличиться как минимум на порядок, а при условии поглощения и паров жидкости ещё сильнее [23,24].

Ограничением предлагаемого метода, с которым приходится считаться, является продольная молекулярная диффузия экстрагируемых ЛОВ в газовой фазе в процессе поглощения газа-экстрагента. Во время поглощения газа-экстрагента макроскопического движения газовой фазы в поглотительной трубке не происходит и присутствующие в нем аналиты накапливаются на начальных участках поглотительной трубки. Однако они диффундируют к противоположному концу поглотительной трубки и за её пределы. Процесс продольной диффузии в газовой фазе в трубке в случае одномерной модели описывается известным из теории хроматографии уравнением:

$$C_i(x,t) = C_i^0 \exp\left(-\frac{x^2}{4D_i t}\right) \quad (2)$$

где $C_i(x,t)$ – концентрация i -го компонента на расстоянии x от начала трубки) в момент времени t от начала процесса диффузии; C_i^0 – концентрация i -го компонента в начале трубки ($x=0$) в начальный момент времени ($t=0$); D_i – коэффициент диффузии i -го компонента.

Как следует из уравнения (2), концентрация ЛОС типа бензола ($D \approx 0.25 \text{ см}^2/\text{с}$ при 20°C) в конце трубки длиной 15 см ($x=15 \text{ см}$) уже через 2 минуты будет всего в 6.5 раз меньше, чем в начале. Таким образом, пренебрегать диффузией этого компонента за пределы трубки уже нельзя. По этой причине необходимо использовать высокие расходы газа-экстрагента, и осуществлять газовую экстракцию в течение короткого промежутка времени с тем, чтобы минимизировать отрицательное влияние продольной диффузии экстрагируемых аналитов.

При анализе водных растворов перечень доступных инертных газов, которые могли бы выполнять функцию газа-экстрагента и в то же время обладали бы способностью достаточно быстро и избирательно сорбироваться относительно невелико. Это, прежде всего, диоксид углерода, водород и водяной пар. Использование последнего возможно только при повышенных температурах и сопряжено с непростым поиском селективных поглотителей водяного пара, не удерживающих полярные органические вещества, такие как спирты и кетоны. Например, такие распространённые осушители, как CaCl_2 или $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ не подходят для этой цели, поскольку наряду с водяным паром удерживают низшие спирты и кетоны [26]. Водород – широко распространенный в газовой хроматографии газ, используется для работы пламенных детекторов и наиболее распространенного пламенно-ионизационного детектора (ПИД). Этот газ легко поглощается палладием и его сплавами и некоторыми другими металлами уже при комнатной температуре [27]. Однако, его поглощение сопровождается диссоциацией молекул водорода на атомы, которые вступают в реакцию гидрирования с довольно широким кругом органических веществ. По нашему мнению, наиболее подходящим газом-экстрагентом для реализации обсуждаемого варианта ПФА является диоксид углерода. Он дешев и доступен, а поиск веществ для его поглощения не вызывает затруднений.

Эксперимент

Исследования проводили с использованием модельных водных растворов 4 тестовых веществ – бензола, толуола, гексана и гептана. Концентрации ароматических и алифатических углеводородов в водных растворах составляли 5 мг/л. В работе использовался диоксид углерода высшего сорта с содержанием основного компонента не менее 99.8% . Выбор тестовых веществ обусловлен их

инертностью по отношению к гидроксидам щелочных металлов, которые использовали для поглощения углекислого газа, а также актуальностью их определения на уровне предельно низких концентраций (мкг/л и менее).

Динамический парофазный анализ.

Схема проведения динамического ПФА с поглощением газа-экстрагента приведена на рис. 1. Поток диоксида углерода из баллона с помощью регулятора расхода (2) барботируется через находящийся в сосуде (1) водный раствор ЛОС. Содержащиеся в растворе тестовые ЛОС переходят в поток газа-экстрагента, который поступает через кран-дозатор (3) в поглотительную трубку (4) (120x14 мм), заполненную гидроксидом натрия (18 г). Эта трубка устанавливается на месте, где обычно находится дозирующая петля. После пропускания определенного объема газа-экстрагента, кран-дозатор переводится в положение «ввод пробы/injection», обозначенное на рис. 1 пунктирными линиями. При этом поток газа-носителя (азота) (5) выдувает сконцентрированные в поглотительной трубке ЛОС в газовый хроматограф (6).

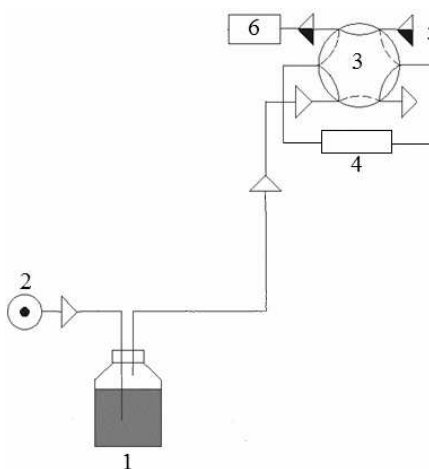


Рис. 1. Схема проведения динамического ПФА с поглощением газа-экстрагента. 1 – сосуд с водным раствором ЛОС; 2 – регулятор давления газа-носителя; 3 – кран-дозатор; 4 – поглотительная трубка; 5 – вход газа-носителя; 6 – газовый хроматограф

Непрерывный хроматомембранный парофазный анализ.

В конце прошлого века был реализован новый вариант ПФА, основанный на хроматомембранном принципе реализации массообменных процессов с одновременным движением потоков водной пробы и газа-экстрагента через бипористую гидрофобную матрицу [28, 29]. Основными достоинствами непрерывного хроматомембранного парофазного анализа (НХПФА) является высокая эффективность массообмена между потоками жидкой и газовой фазы и возможность непрерывного выделения ЛОС из потока анализируемой водной фазы в поток газа-экстрагента. Аналитические возможности НХПФА подробно рассмотрены в обзоре [30].

Схема проведения НХПФА с поглощением газа-экстрагента показана на рис. 2. Водный раствор ЛОС из сосуда (1) вытесняется за счёт избыточного давления газа-носителя (азота), создаваемого регулятором давления (2), и поступает в хроматомембранную ячейку (3). Одновременно через регулятор расхода (4) в ячейку поступает поток газа-экстрагента (диоксида углерода). Далее поток газа-экстрагента через кран-дозатор (5) поступает в поглотительную трубку (6), заполненную

гидроксидом натрия. Далее проводятся те же действия, что и при реализации схемы на рис. 1.

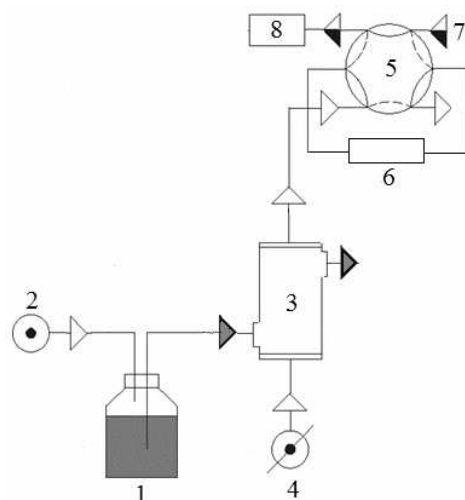


Рис. 2. Схема проведения НХПФА с поглощением газа-экстрагента. 1 – сосуд с водным раствором ЛОС; 2 – регулятор давления газа-носителя; 3 – хроматомембранная ячейка; 4 – регулятор расхода газа-экстрагента; 5 – кран-дозатор; 6 – поглотительная трубка; 7 – вход газа-носителя; 8 – газовый хроматограф.

В работе использовали хроматомембранную ячейку с бипористой матрицей в виде параллелепипеда $(9 \times 6 \times 2) \text{ см}^3$. Водная и газовая фазы перемещались через матрицу во взаимно перпендикулярных направлениях. Поперечное сечение, перпендикулярное потоку водной фазы, имело размеры $(9 \times 2) \text{ см}^2$, поперечное сечение, перпендикулярное потоку газовой фазы $(9 \times 6) \text{ см}^2$.

В обоих вариантах ПФА исследовали зависимость высот и площадей пиков анализов в зависимости от времени пропускания потока газа-экстрагента – диоксида углерода – через поглотительную колонку с гидроксидом натрия. Анализ проводили на хроматографе газовом «Цвет 500М» с пламенно-ионизационным детектором и оснащенный шестиходовым поворотным краном-дозатором для ввода газообразных проб. Использовалась насадочная колонка длиной 2 метра, диаметром 3 мм, заполненная OV-17 (5 %) на динахrome. Температура колонки составляла 100°C , детектор функционировал при температуре 160°C . Поток газа-носителя – азота высокой чистоты через колонку составлял 20 мл/мин. Использовали систему сбора и обработки хроматографических данных в составе АЦП и программного обеспечения «Мультихром».

Обсуждение результатов

В качестве поглотителя диоксида углерода был выбран гранулированный гидроксид натрия, который, как показали проведенные нами исследования, практически мгновенно поглощает диоксид углерода из газовой фазы. Следует отметить, что поиск оптимального поглотителя диоксида углерода не входил в круг решаемых в этой работе задач. Цель работы – доказательство принципиальной возможности концентрирования анализов за счет селективного поглощения газа-экстрагента при выполнении ПФА.

Экспериментально полученные зависимости относительных высот пиков бензола и толуола от времени пропускания диоксида углерода через исследуемый

раствор (динамический ПФА) и, соответственно, через поглотительную трубку приведены на рис. 3. За единицу принята высота пика аналита после пропускания диоксида углерода в течение 15 сек. Как видно из этого рисунка, в течение первых двух минут высоты пиков аналитов увеличиваются прямо пропорционально времени пропускания диоксида углерода. Затем этот рост замедляется и практически прекращается. Как показывает расчет, замедление роста высот пиков аналитов происходит задолго до исчерпания емкости поглотительной трубки, которая составляет приблизительно 10 л. Кроме того, время, с которого начинается замедление этого роста, слабо зависит и от расхода диоксида углерода. Оба этих обстоятельства свидетельствуют о решающем негативном влиянии продольной диффузии аналитов за пределы поглотительной колонки, которая не зависит ни от поглотительной емкости колонки по диоксиду углерода, ни от скорости его поступления в колонку.

При определении ароматических углеводородов в водных растворах, у которых коэффициенты распределения, равные отношению концентраций аналитов в жидкой и газовой фазе при равновесии, гораздо больше единицы, способ осуществления газовой экстракции не имеет существенного значения. В случае как динамической, так и хроматомембранной экстракции концентрация аналитов в потоке газа-экстрагента, поступающем в поглотительную колонку, остается в течение длительного времени постоянной и соответствует равновесному насыщению газа-экстрагента аналитом.

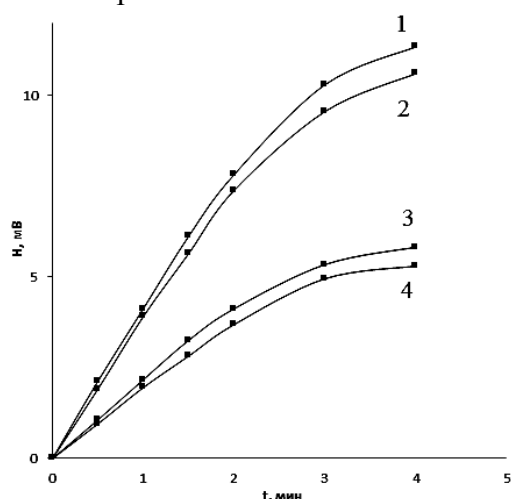


Рис. 3. Зависимости высот пиков, бензола (2,4) и толуола (1,3) при парофазном анализе модельного раствора с концентрированием путем селективного поглощения газа-экстрагента при его расходах 15 мл/мин (3,4) и 30 мл/мин (1,2)

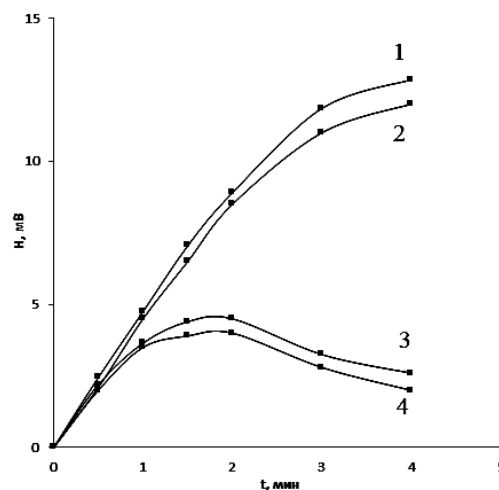


Рис. 4. Зависимости высот пиков гептана (1,3) и гексана (2,4) от времени пропускания потока газа-экстрагента (30 мл/мин) через их водный раствор в случае хроматомембранного (1,2) и динамического ПФА (3,4)

Для алифатических углеводородов, у которых коэффициент распределения гораздо меньше единицы, в случае динамической газовой экстракции происходит достаточно быстрое падение концентраций аналитов по мере пропускания потока газа-экстрагента через неподвижный раствор. В случае же хроматомембранного варианта, поток газа-экстрагента всё время контактирует со свежими порциями раствора, что позволяет за одно и то же время извлекать аналиты в меньший объем газа-экстрагента и тем самым повысить чувствительность парофазного анализа. В

качестве иллюстрации этого вывода на рис. 4 сопоставлены зависимости высот пиков гексана и гептана от времени пропускания потока газа-экстрагента (30 мл/мин) через их водный раствор, находящийся в сосуде (динамический ПФА) (кривые 1 и 2), и протекающий через хроматомембранную ячейку со скоростью 30 мл/мин.

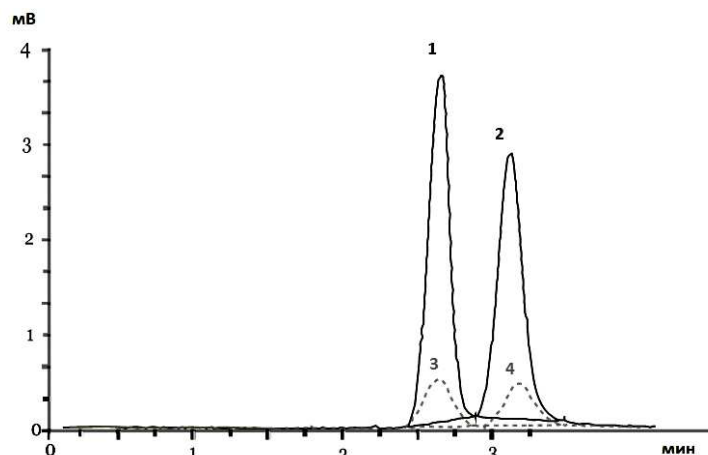


Рис. 5. Хроматограммы, полученные при определении бензола (1,3) и толуола (2,4) в модельном растворе с концентрированием путем селективного поглощения газа-экстрагента (1,2) и без него (3,4)

Предложенный вариант ПФА с селективным поглощением газа-носителя позволяет в 5-10 раз повысить чувствительность парофазного анализа. В качестве иллюстрации на рис. 5 приведены хроматограммы ароматических углеводородов, полученные без и с селективным поглощением газа-экстрагента. Дальнейшие пути повышения чувствительности парофазного анализа связаны с оптимизацией условий поглощения газа-экстрагента и применения минимальных количеств сорбентов в поглотительной колонке для удерживания экстрагируемых аналитов и уменьшения их продольной диффузии во время поглощения газа-экстрагента.

Заключение

Проведенные в работе исследования позволяют говорить о возможности повышения чувствительности парофазного газохроматографического анализа как минимум на порядок, за счет концентрирования аналитов в газовой фазе при селективном поглощении газа-экстрагента. Установлено, что в качестве газа-экстрагента возможно использовать диоксид углерода, а для его поглощения - твердый гидроксид натрия. Возможности предложенного метода проиллюстрированы в варианте динамического парофазного анализа и непрерывного хроматомембранного парфазного анализа на примере определения алифатических и ароматических углеводородов в воде. Установлено, что ограничениями данного варианта концентрирования являются химическое взаимодействие аналитов с поглотителем газа-экстрагента и продольная молекулярная диффузия аналитов в газовой фазе в процессе поглощения газа-экстрагента.

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований, грант 15-03-05151

Список литературы

1. Витенберг А.Г., Конопелько Л.А., Добряков Ю.Г. и др. Проблемы контроля содержания примесей летучих галогенпроизводных углеводородов в водопроводной и сточных водах. // ЖАХ. 2011. Т.66. №8. С. 859-869.
2. Кириченко В.Е., Первова М.Г., Пашкевич К.И. Галогенорганические соединения в питьевой воде и методы их определения // Рос. хим. ж. 2002. Т.16. №4. С.18-27
3. Demeestere K., Dewulf J. Sample preparation for the analysis of volatile organic compounds in air and water matrices. // J. Chromatogr. A. 2007. V. 1153. pp. 130-144.
4. Chen Y., Guo Z. Sample preparation. // J. Chromatogr. A. 2008. V. 1184. pp. 191-219.
5. Chary N., Fernandez-Alba A. Determination of volatile organic compounds in drinking and environmental waters. // Trends in Analytical Chemistry. 2012. V. 32. pp. 60-75.
6. Antoniou C., Koukouraki E. Determination of chlorinated volatile organic compounds in water and municipal wastewater using headspace-solid phase microextraction-gas chromatography // J. Chromatogr. A. 2006. V. 1132. pp. 310-314.
7. Cai M., Huang P. A purge and trap gas chromatographic method for detection of chlorofluorocarbons in seawater // Chinese Journal of Analytical Chemistry. 2013. V. 41. pp. 268-272.
8. Farré M., Pérez S. Green analytical chemistry in the determination of organic pollutants in the aquatic environment // TrAC Trends in Analytical Chemistry. 2010. V. 29. pp. 1347-1362.
9. Витенберг А.Г. Статический парофазный газохроматографический анализ: Физико-химические основы и области применения // Рос. хим. ж. 2003. Т. 47. Вып.1. С. 7-22.
10. Хахенберг Х., Шмидт А. Газохроматографический анализ паровой фазы. М. Мир. 1977. 160 с.
11. Snow N.H., Slack G.C. Head-space analysis in modern gas chromatography // Trend. Anal. Chem. 2002. V. 21. pp. 608-617.
12. Lambropoulou D.A., Konstantinou I.K., Albanis T.A. Recent developments in headspace microextraction techniques for the analysis of environmental contaminants in different matrices. // J. Chromatogr. A. 2007. V. 1152. pp. 70-96.
13. Gonzalo A.L., Uria J.E.S., Garcia E.S. et al. Critical comparison of automated purge and trap and solid-phase microextraction for routine determination of volatile organic compounds in drinking waters by GC-MS. // Talanta. 2008. V. 74. pp. 1455-1462.
14. Snow N.H., Bullock G.P. Novel techniques for enhancing sensitivity in static headspace extraction-gas chromatography // J. Chromatogr. A. 2010. V. 1217. pp. 2726-2735.
15. Martínez C., Ramírez N. Simultaneous determination of 76 micropollutants in water samples by headspace solid phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry // Talanta. 2013. V. 116. pp. 937-945.
16. Ueta I., Razaka N.A., Mizuguchia A. et al. Needle-type extraction device for the purge and trap analysis of 23 volatile organic compounds in tap water // J. Chromatogr. A. 2013. V. 1317. pp. 211-216.
17. Brown M.A., Miller S., Emmert G.L. On-line purge and trap gas chromatography for monitoring of trihalomethanes in drinking water distribution systems // Anal. Chem. Acta. 2007. V. 592. pp. 154-161.
18. Saridara C., Brukh R., Mitra S. Development of continuous on-line purge and trap analysis // J. Sep. Sci. 2006. V. 29. pp. 446-454.
19. Auer N.R., Manzke B.U., Schulz-Bull D.E. Development of a purge and trap continuous flow system for the stable carbon isotope analysis of volatile halogenated organic compounds in water // J. Chromatogr. A. 2006. V. 1131. pp. 24-36.
20. Hyötyläinen T. Principles, developments and applications of on-line coupling of extraction with chromatography // J. Chromatogr. A. 2007. V. 1153. pp. 14-28.
21. Hyötyläinen T. On-line coupling of extraction with gas chromatography // J. Chromatogr. A. 2008. V. 1186. pp. 39-50.
22. Ramos L. Critical overview of selected contemporary sample preparation techniques. // J. Chromatogr. A. 2012. V. 1221. pp. 84-98.
23. Березкин В.Г. Химические методы в газовой хроматографии. М. Химия. 1980. 256 с.

24. Березкин В.Г. Татаринский В.С. Газохроматографические методы анализа примесей. М. Наука. 1970. 213 с.
25. Ikem A. Measurement of volatile organic compounds in bottled and tap waters by purge and trap GC-MS: Are drinking water types different? // *Journal of Food Composition and Analysis*. 2010. V. 23. pp. 70-77.
26. Li H., Zhan H., Fu S., Liu M. et al. Rapid determination of methanol in black liquors by full evaporation headspace gas chromatography // *J. Chromatogr. A*. 2007. V. 1175. pp. 133-136.
27. Jewell L.L., Davis B.H. Review of absorption and adsorption in the hydrogen-palladium system. // *Applied Catalysis A: General*. 2006. V. 310. pp. 1-15.
28. Moskvina L.N. Chromatomembrane method for the continuous separation of substances // *J. Chromatogr. A*. 1994. V. 669. pp. 81-87.
29. Moskvina L.N., Rodinkov O.V. Continuous chromatomembrane headspace analysis // *J. Chromatogr. A*. 1996. V. 725. pp. 351-359.
30. Moskvina L.N., Rodinkov O.V., Chromatomembrane methods: physicochemical principles, analytical and technological possibilities // *Russ. Chem. Bull.* 2012. V. 61. pp. 723-740.
31. Leeuwende S.P.J., Boer J. Advances in the gas chromatographic determination of persistent organic pollutants in the aquatic environment // *J. Chromatogr. A*. 2008. V. 1186. pp. 161-182.
32. Kozłowska K., Polkowska Z. Investigation of stability of aqueous solutions containing trace amounts of volatile organic analytes // *Trends in Analytical Chemistry*. 2006. V. 25. No 6. pp. 608-620.
33. Płotka J., Tobiszewski M. Green chromatography // *J. Chromatogr. A*. 2013. V. 1307. pp. 1-20.
34. Tobiszewski M., Mechlińska A. Green analytical chemistry in sample preparation for determination of trace organic pollutants // *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2009. V. 28. No 8. pp. 943.

References

1. Vitenberg A.G., Konopel'ko L.A., Dobryakov Ju.G. et al. Problemy kontrolya soedezhanija primesej letuchih galogenproizvodnyh uglevodorodov v vodo-provodnoj i stochnyh vodah, *ZhAH.*, 2011, V. 66, No 8, pp. 859-869.
2. Kirichenko V.E., Pervova M.G., Pashkevich K.I. Galogenorganicheskie soedinenija v pit'evoj vode i metody ih opredelenija, *Ros. him. zh.*, 2002, V. 16, No 4, pp. 18-27.
3. Demeestere K., Dewulf J. Sample preparation for the analysis of volatile organic compounds in air and water matrices, *J. Chromatogr. A*, 2007, V. 1153, pp. 130-144.
4. Chen Y., Guo Z. Sample preparation, *J. Chromatogr. A*, 2008, V. 1184, pp. 191-219.
5. Chary N., Fernandez-Alba A. Determination of volatile organic compounds in drinking and environmental waters, *Trends in Analytical Chemistry*, 2012, V. 32, pp. 60-75.
6. Antoniou C., Koukouraki E. Determination of chlorinated volatile organic compounds in water and municipal wastewater using headspace-solid phase microextraction-gas chromatography, *J. Chromatogr. A*, 2006, V. 1132, pp. 310-314.
7. Cai M., Huang P. A purge and trap gas chromatographic method for detection of chlorofluorocarbons in seawater, *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2013, V. 41, pp. 268-272.
8. Farré M., Pérez S. Green analytical chemistry in the determination of organic pollutants in the aquatic environment, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2010, V. 29, pp. 1347-1362.
9. Vitenberg A.G. Sticheskiy parofaznyj gazohromatograficheskij analiz: Fiziko-himicheskie osnovy i oblasti primeneniya, *Ros. him. zh.*, 2003, V. 47, No 1, pp. 7-22.
10. Khahenberg Kh., Shmidt A. *Gazohromatograficheskij analiz parovoj fazy*, M. Mir, 1977, 160 p.
11. Snow N.H., Slack G.C. Head-space analysis in modern gas chromatography, *Trend. Anal. Chem.*, 2002, V. 21, pp. 608-617.
12. Lambropoulou D.A., Konstantinou I.K., Albanis T.A. Recent developments in headspace microextraction techniques for the analysis of environmental contaminants in different matrices, *J. Chromatogr. A*, 2007, V. 1152, pp. 70-96.

13. Gonzalo A.L., Uriá J.E.S., García E.S. et al. Critical comparison of automated purge and trap and solid-phase microextraction for routine determination of volatile organic compounds in drinking waters by GC-MS, *Talanta*, 2008, V. 74, pp. 1455-1462.
14. Snow N.H., Bullock G.P. Novel techniques for enhancing sensitivity in static headspace extraction-gas chromatography, *J. Chromatogr. A*, 2010, V. 1217, pp. 2726-2735.
15. Martínez C., Ramírez N. Simultaneous determination of 76 micropollutants in water samples by headspace solid phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry, *Talanta*, 2013, V. 116, pp. 937-945.
16. Ueta I., Razaka N.A., Mizuguchia A. et al. Needle-type extraction device for the purge and trap analysis of 23 volatile organic compounds in tap water, *J. Chromatogr. A*, 2013, V. 1317, pp. 211-216.
17. Brown M.A., Miller S., Emmert G.L. On-line purge and trap gas chromatography for monitoring of trihalomethanes in drinking water distribution systems, *Anal. Chem. Acta*, 2007, V. 592, pp. 154-161.
18. Saridara C., Brukh R., Mitra S. Development of continuous on-line purge and trap analysis, *J. Sep. Sci.*, 2006, V. 29, pp. 446-454.
19. Auer N.R., Manzke B.U., Schulz-Bull D.E. Development of a purge and trap continuous flow system for the stable carbon isotope analysis of volatile halogenated organic compounds in water, *J. Chromatogr. A*, 2006, V. 1131, pp. 24-36.
20. Hyötyläinen T. Principles, developments and applications of on-line coupling of extraction with chromatography, *J. Chromatogr. A*, 2007, V. 1153, pp. 14-28.
21. Hyötyläinen T. On-line coupling of extraction with gas chromatography, *J. Chromatogr. A*, 2008, V. 1186, pp. 39-50.
22. Ramos L. Critical overview of selected contemporary sample preparation techniques, *J. Chromatogr. A*, 2012, V. 1221, pp. 84-98.
23. Berezkin V.G. *Himicheskie metody v gazovoj hromatografii*, M. Khimija, 1980, 256 p.
24. Berezkin V.G. Tatarinskij V.S. *Gazokhromatograficheskie metody analiza primesej*, M. Nauka, 1970, 213 p.
25. Ikem A. Measurement of volatile organic compounds in bottled and tap waters by purge and trap GC-MS: Are drinking water types different?, *Journal of Food Composition and Analysis*, 2010, V. 23, pp. 70-77.
26. Li H., Zhan H., Fu S., Liu M. et al. Rapid determination of methanol in black liquors by full evaporation headspace gas chromatography, *J. Chromatogr. A*, 2007, V. 1175, pp. 133-136.
27. Jewell L.L., Davis B.H. Review of absorption and adsorption in the hydrogen-palladium system, *Applied Catalysis A: General*, 2006, V. 310, pp. 1-15.
28. Moskvina L.N. Chromatomembrane method for the continuous separation of substances, *J. Chromatogr. A*, 1994, V. 669, pp. 81-87.
29. Moskvina L.N., Rodinkov O.V. Continuous chromatomembrane headspace analysis, *J. Chromatogr. A*, 1996, V. 725, pp. 351-359.
30. Moskvina L.N., Rodinkov O.V. Chromatomembrane methods: physicochemical principles, analytical and technological possibilities, *Russ. Chem. Bull.*, 2012, V. 61, pp. 723-740.
31. Leeuwende S.P.J., Boer J. Advances in the gas chromatographic determination of persistent organic pollutants in the aquatic environment, *J. Chromatogr. A*, 2008, V. 1186, pp. 161-182.
32. Kozłowska K., Polkowska Z. Investigation of stability of aqueous solutions containing trace amounts of volatile organic analytes, *Trends in Analytical Chemistry*, 2006, V. 25, No 6, pp. 608-620.
33. Płotka J., Tobiszewski M. Green chromatography, *J. Chromatogr. A*, 2013, V. 1307, pp. 1-20.
34. Tobiszewski M., Mechlińska A. Green analytical chemistry in sample preparation for determination of trace organic pollutants, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2009, V. 28, No 8, pp. 943.

Родинков Олег Васильевич – д.х.н., профессор кафедры аналитической химии института химии Санкт-Петербургского государственного университета, Санкт-Петербург

Rodinkov Oleg V. - Dr. Sc. Chem., the professor of analytical chemistry department of institute of chemistry, St. Petersburg state university, St. Petersburg, rodinkov@rambler.ru

Писарев Алексей Юрьевич – аспирант кафедры аналитической химии института химии Санкт-Петербургского государственного университета, Санкт-Петербург

Москвин Леонид Николаевич – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой аналитической химии института химии Санкт-Петербургского государственного университета, Санкт-Петербург

Pisarev Aleksey Y. - post-graduate student of analytical chemistry department of institute of chemistry, St. Petersburg state university, St. Petersburg, pisarev@alexey.by

Moskvin Leonid N. - Dr. Sc. Chem., the professor, head of analytical chemistry department of institute of chemistry, St. Petersburg state university, St. Petersburg, moskvinln@yandex.ru