

## Идентификация токсичных химикатов

И. В. Рыбальченко

*ИГОРЬ ВЛАДИМИРОВИЧ РЫБАЛЬЧЕНКО — доктор химических наук, профессор Военного университета радиационной, химической и биологической защиты. Область научных интересов: аналитическая химия высоко-токсичных соединений.*

*Москва, тел./факс (095)777-12-07, 777-12-08, E-mail riv@lumex.ru*

В настоящее время в мире производится около 80 тыс. видов химических продуктов, большинство из которых в той или иной степени токсичны для тепловых [1].

В данной статье использован термин «токсичные химикаты» («toxic chemicals») в том значении, в котором он принят в международной Конвенции о запрещении химического оружия (далее по тексту — Конвенция). Согласно определению, приведенному в Конвенции, под токсичным химикатом понимается «любой химикат, который вследствие своего химического воздействия на жизненные процессы способен вызвать смерть, привести к временному нарушению здоровья или причинить постоянный вред людям или животным». Конкретно в Конвенции этим термином обозначается совокупность подлежащих строгому контролю веществ, включая боевые отравляющие вещества, их гомологи, а также сопутствующие им соединения — предшественники и продукты превращений. В частности, Список 1 Приложения по химикатам к Конвенции, включает наиболее токсичные вещества, которые могут быть использованы непосредственно в качестве поражающих агентов [2, 3]. Простой подсчет возможных комбинаций радикалов в пяти гомологических рядах этого списка показывает, что мы имеем дело с сотнями тысяч соединений, каждое из которых в составе сложных матриц подлежит идентификации с точностью до структурного изомера. Такое количество веществ не обеспечено и еще долго не будет обеспечено базами данных, содержащими исчерпывающую аналитическую информацию, которая дает возможность перевести задачу их идентификации в разряд расшифровки структуры неизвестного соединения.

Впрочем, требования Конвенции определяют задачу высшего уровня сложности и появились они сравнительно недавно. До этого в течение многих десятилетий, начиная с момента реального применения боевых отравляющих веществ в Первой мировой войне, решались задачи в области разработки методов их обнаружения. К таким методам предъявлялись требования по обеспечению максимального быстродействия, чувствительности на уровне малоопасных концентраций и ограниченной специфичности — в пределах группового определения, или, по предлагаемой некоторыми авторами терминологии [4] — «групповой идентификации». Соответственно ставилась задача разработки методов и средств применительно к группам табельных отрав-

ляющих веществ, число которых весьма ограничено [5].

### Исторический очерк

Распространенное мнение о том, что первые попытки создать технические средства обнаружения боевых отравляющих веществ базировались исключительно на использовании цветных индикаторных реакций, не совсем точно. На самом деле первоначальные усилия ученых были направлены на исследование возможностей использования физических методов. Экскурс в историю показывает [6], что первый детектор для обнаружения любых газов и паров, созданный в 1859 г. совместно Робертом Вильгельмом Бунзеном и Густавом Робертом Кирхгофом, представлял собой призменный прибор для наблюдения эмиссионного спектра, возникающего при попадании газа в пламя горелки Бунзена (рис.1).

Известно [7], что уже в 1915 г., вскоре после первых применений хлора германской армией против англо-французских сил, французские солдаты использовали в убежищах для обнаружения хлора медные сетки, которыми накрывали пламя примуса, окрашивающееся в присутствии хлора в ярко-зеленый цвет. Позднее американской военно-химической службой был испытан специальный «медно-пламенный фонарь-детектор», работающий на том же принципе и обеспечивающий выявление зараженных участков местности по хлорсодержащим продуктам разложения иприта [8]. Одновременно с пламенно-эмиссионным прибором французы практиковали использование выносимых на переднюю линию обороны заряженных батарей с воздушным промежутком между двумя игольчатыми полюсами. При воздействии хлора, сопровождающемся конденсацией соляной кислоты, батареи деполяризовывались и инициировали срабатывание расположенных в убежищах звонков и электриче-

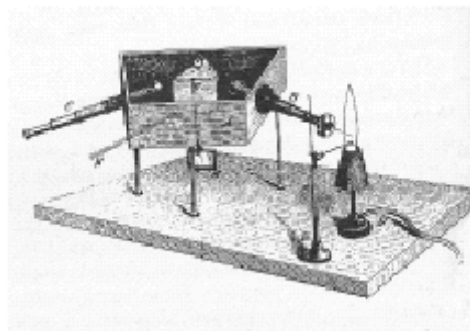


Рис.1. Детектор газов и паров Бунзена—Кирхгофа

ских лампочек [7].

Разработки детекторов боевых отравляющих веществ (по принятой тогда терминологии — «предупредителей газовой атаки») в годы Первой мировой войны активно проводились и в царской России в рамках программы противохимической обороны. В этой программе приняли активное участие такие известные профессора, как В. Н. Ипатьев, Л. А. Чугаев, Н. А. Шиллов, Н. С. Курнаков, Н. Д. Зелинский, Г. В. Хлопин, П. П. Лазарев, А. А. Яковкин, Г. С. Ландсберг, К. А. Круг, В. К. Аркадьев, М. Г. Центнершвер и др.

Сигнализатор Круга—Фишера—Центнершвера был основан на экзотермической реакции хлора, фосгена и других отравляющих веществ, протекающей при взаимодействии со щелочным раствором, нанесенным на сосуд с ртутью. Нагревающийся под действием теплового эффекта реакции воздух в сосуде выдавливал по капилляру ртуть, что приводило к замыканию контактов сигнальной электрической цепи. А. А. Яковкин в 1916 г. предложил использовать для обнаружения отравляющих веществ эффект увеличения электропроводности влажной ткани за счет хлористого водорода, появляющегося в зараженной атмосфере. Для этой же цели П. П. Лазарев рекомендовал применять стеклянные пластинки с нанесенной на них тонкой пленкой серебра, электрическое сопротивление которой резко возрастает в присутствии хлора [9]. Эффективными оказались сигнальные «бомбочки» В.К.Аркадьева [10], взрыв которых инициировался возникновением электрического тока между разнородными электродами, погруженными во взаимодействующий с атмосферой раствор. Общими недостатками всех этих приборов являлись низкая чувствительность (десятые доли объемных процентов) и значительная инерционность (несколько минут).

Попытки создать детекторы, работающие на физических принципах, продолжались и в период между Первой и Второй мировыми войнами. Среди многочисленных технических решений можно отметить создание камеры теплопроводности [10] — прообраза современного катарометра и детектора на основе ионизационной камеры, ставшего прототипом многочисленных современных приборов для обнаружения боевых отравляющих веществ — так называемых спектрометров подвижности ионов. Один из них был разработан в 1935 г. Мальзалле [11]. Прибор представлял собой конструкцию, состоящую из двух идентичных ионизационных камер атмосферного давления с расположенными внутри радиоактивными источниками. Одна из камер (сравнительная) заполняется очищенным воздухом, через вторую (рабочую) камеру пропускается анализируемый воздух. Соотношение проводимости камер измеряется ламповым электрометрическим усилителем. По степени ионизации молекул отравляющих веществ Мальзалле удалось обнаруживать пары иприта, фосгена, хлорпикрина и дифенилхлорарсина в концентрациях на уровне сотых и тысячных долей миллиграмма в литре. Детекторы боевых отравляющих веществ, реализующих физические методы, не нашли широкого применения ни в одной из армий в мире вплоть до окончания Второй мировой войны. Отчасти это объясняется невысоким уровнем аналитического приборостроения того времени, а отчасти — отсутствием реальной потребности в быстродействующих автоматических приборах, ведь бое-

вые отравляющие вещества времен Первой мировой войны надежно можно было обнаружить как органолептически, так и с помощью более простых и доступных индикаторных средств.

Первое упоминание о возможности использования для обнаружения боевых отравляющих веществ индикаторных («реактивных») бумажек можно найти в Кратком руководстве по газовому делу, изданному в 1917 г. в Одессе. В нем указывается, что индикация осуществляется «с помощью заранее заготовленных влажных табличек из полосок разных реактивных бумажек: лакмусовой, иодкрахмальной, фенолфталеиновой, гваяколовой, палладиевой, анилиновой, с азотнокислым серебром и т.п. По изменению цвета полосок можно судить о характере газа» [12].

В ходе многочисленных исследований, проведенных в различных странах, предложено большое количество аналитических реакций на каждое боевое отравляющее вещество времен Первой мировой войны, многие из которых находят применение в ряде индикаторных комплектов и лабораторий и в настоящее время [13]. В табл. 1 приведены лишь те из них, которые зарекомендовали себя как наиболее эффективные. В числе фундаментальных исследований, выполненных в этом направлении в СССР, можно указать работы Е. В. Алексеевского [14], И. М. Коренмана [15], В.В.Стромского и И. С. Адамовича [16]. Результатом этих исследований и разработок ряда специализиро-

Таблица 1

Индикаторные реакции на боевые отравляющие вещества Первой мировой войны

Отравляющее вещество	Индикаторная реакция	Предел обнаружения, мг/м <sup>3</sup>	Ссылка
Хлор	Иодкрахмальная	1,4	[17]
	Бензидиновая	1	[18]
	Флуоресцеиновая	30	[14]
Фосген, дифосген	С <i>n</i> -диметиламинобензальдегидом и дифениламино (английская реактивная бумажка)	4	[19]
	Анилиновая	100	[20]
Синильная кислота	Образование берлинской лазури	500	[21]
	Родановая	400	[22]
	Пикриновая	120	[23]
Галогениды	Пиридиновая	15	[24]
	Иодкрахмальная	100	[17]
Иприт	С реактивом Гриньяра	10	[25]
	С хлорным золотом	5	[26]
	С кетоном Михлера и сулемой	2	[16]
	С тимолфталеином	1	[16]
Люизит	С реактивом Илосвая	10	[27]
	С бромной ртутью	5	[28]

ванных институтов явилось принятие в предвоенные годы на снабжение Красной Армии таких средств, как газоопределители ПГТ и Г-4, сумки химика-разведчика СХР-1, СХР-2, СХР-3, газоопределитель начсостава ГН, автомобильная лаборатория АЛ-2 и др.

### Современные методы обнаружения боевых отравляющих веществ

С появлением к концу Второй мировой войны на вооружении ряда стран сверхвысокотоксичных фосфорорганических отравляющих веществ нервно-паралитического действия радикально изменились требования, предъявляемые к средствам и системам их обнаружения. Малоэффективным стало использование для этой цели органолептических методов и средств, основанных на индикаторных реакциях, последние сохранили свое значение только для подтверждения наличия отравляющего вещества и для выявления вторичных участков заражения. Во всех армиях стали активно внедряться детекторы, работающие в режиме непрерывного или периодического слежения и обеспечивающие при появлении в воздухе боевого отравляющего вещества автоматическое генерирование сигналов оповещения или формирование команд, передаваемых на исполнительные механизмы системы защиты объекта. В табл. 2 представлены методы, нашедшие наибольшее применение в современных средствах обнаружения боевых отравляющих веществ.

**Ионизационный метод.** В основу ионизационного метода положен принцип, впервые реализованный в упомянутом выше аппарате Мальзалле. Непрерывный поток анализируемого воздуха протекает через межэлектродное пространство ионизационной камеры атмосферного давления, внутри которой находится источник  $\alpha$ -частиц — изотопы плутония и америция или тритий. Конструкция камеры, мощность источника  $\alpha$ -частиц, параметры питающего напряжения оптимизированы таким образом, чтобы обеспечить максимальную чувствительность по отношению к фосфорорганическим боевым отравляющим веществам на фоне типовых мешающих примесей, характерных для полевых условий. Наибольшее развитие ионизационный метод получил в разработках, выполненных в послевоенные годы в СССР (войсковые сигнализаторы ПРХР, ПКУЗ, ГСА-1 [29, 37]) и позднее нашел применение в детекторе армии США М43А1 [38].

**Спектрометрия подвижности ионов.** Метод основан на регистрации спектров ионной подвижности анализируемых веществ. Для этого используются приборы, называемые спектрометрами ионной подвижности. Типовая схема детектора представлена на рис. 2. Он включает в себя источник ионизации (обычно радиоактивный  $\beta$ -источник), коллекторный электрод и электрические затворы, управляющие движением ионов в приложенном вдоль оси трубы постоянном электрическом поле. Различают две области — область ионизации и область дрейфа.

Анализируемые вещества вводятся в область ионизации с потоком контролируемого газа-носителя (воздуха). Образовавшиеся в области ионизации ионы под действием электри-

Таблица 2

Характеристики современных методов обнаружения боевых отравляющих веществ нервно-паралитического действия, реализуемых в автоматических полевых сигнализаторах

Метод	Предел обнаружения, мг/м <sup>3</sup>	Время срабатывания, с	Специфичность	Первый серийный образец	Ссылка
Ионизационный	10 <sup>-1</sup> —10 <sup>-2</sup>	2—30	Ограниченная	ПРХР (СССР, 1972)	[29]
Спектрометрия подвижности ионов	10 <sup>-1</sup> —10 <sup>-2</sup>	5—120	Групповая	САМ (Великобритания, 1984)	[30]
Пламенно-фотометрический	10 <sup>-2</sup> —10 <sup>-3</sup>	2—5	Ограниченная	АР2С (Франция, 1987)	[31]
Электрохимический	10—10 <sup>-1</sup>	100—120	Групповая	М43 (США, 1968)	[32]
Биохимический	10 <sup>-3</sup> —10 <sup>-4</sup>	90—240	Групповая	ГСП-11 (СССР, 1969)	[33]
Хромато-масс-спектрометрический (мобильный вариант)	10 <sup>-1</sup> —10 <sup>-2</sup>	5—200	Высокая	ММ-1 (Германия, 1986)	[34]
Дистанционный спектрометрический					
активный	10 <sup>-1</sup> — до 10 км	10	Групповая	КДХР-1Н (СССР, 1989)	[35]
пассивный	1,5 (при L=100 м) – до 5 км	60	То же	М21 (США, 1992)	[36]

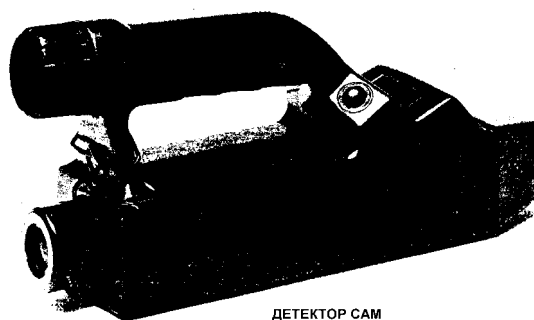
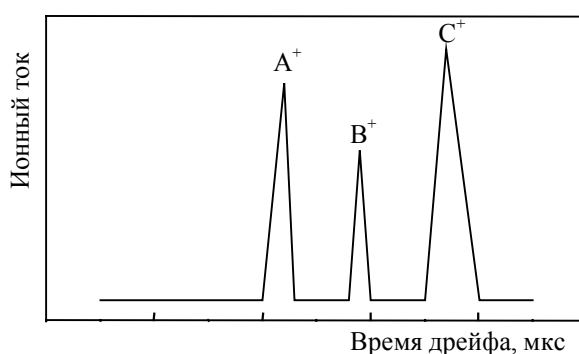
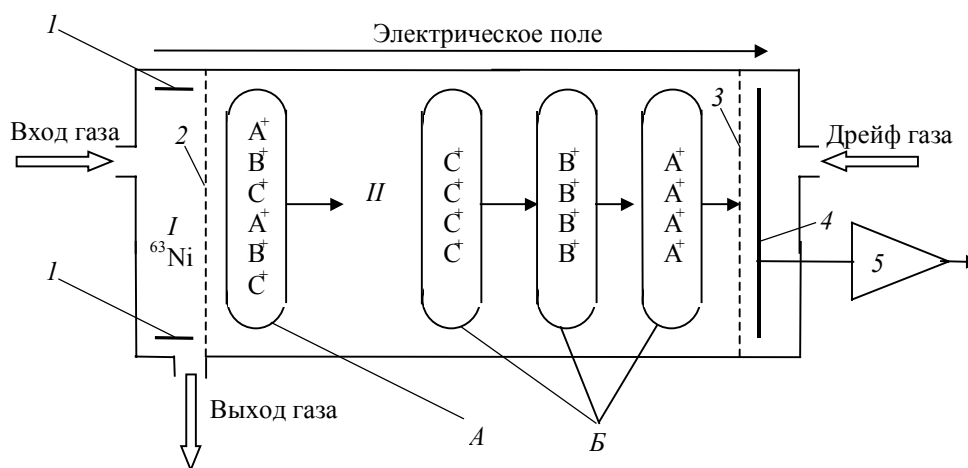


Рис. 2. Схема действия спектрометра подвижности ионов и общий вид прибора:

1 — источник ионизации; 2, 3 — электрические затворы; 4 — коллекторный электрод; 5 — усилитель; А — пространственно ограниченные инжектированные ионы-«кластеры»; Б — пространственно разделенные «кластеры». I — область ионизации; II — область дрейфа

ческого поля движутся через область дрейфа. В спектрометрах ионной подвижности используется импульсный ввод ионов в область дрейфа. Для этого область дрейфа отделяется от области ионизации инжектирующим электрическим затвором (в виде сетки). Периодически на затвор подаются короткие импульсы открывающего напряжения. Во время открытия затвора небольшая часть ионов в виде пространственно ограниченной группы, называемой «кластером», проходит сквозь сетку в область дрейфа, где под влиянием приложенного электрического поля движется (дрейфует) по направлению к коллекторному электроду. Ионы, обладающие разной подвижностью, движутся в области дрейфа с различными скоростями, в ре-

зультате чего происходит разделение общего пакета инжектированных ионов на пространственно разделенные «кластеры».

Последние в разное время достигают коллекторного электрода и поочередно разряжаются на нем. Возникающий при этом ток усиливается усилителем и регистрируется как функция времени, прошедшего с момента поступления ионов в область дрейфа (т.е. с момента открытия инжектирующего затвора). Таким образом в течение нескольких миллисекунд формируется спектр подвижности ионов (см. рис. 2), который распознается микропроцессором и отображается на табло прибора в виде обозначения обнаруженного типа отравляющего вещества (групповая идентификация) и оценки его количества.

Метод позволяет создавать портативные полевые автономные приборы и реализован в большом количестве зарубежных детекторов (CAM [39], M90 [40], RAID [41], ICAM [42] и др.), а также в отечественном приборе ИМС-97 [43].

**Пламенно-фотометрический метод.** Наличие в составе молекул многих современных боевых отравляющих веществ атомов фосфора и серы делает возможным их детектирование путем пропускания анализируемого воздуха через низкотемпературное водородное пламя с регистрацией указанных элементов по линиям эмиссии с помощью оптической системы. Здесь нетрудно заметить аналогию с упомянутым выше пионерским прибором Бунзена—Кирхгофа. Современной интерпретацией этого прибора являются портативные переносные детекторы, разработанные во Франции (AP2C [31]) и в Израиле (CHASE [44]).

**Электрохимические методы.** Известно несколько зарубежных детекторов отравляющих веществ, основанных на взаимодействии их с электрохимически активными реагентами, сопровождающемся характерными изменениями электрического потенциала. Первым серийно выпускаемым детектором такого типа был детектор M43, принятый на снабжение армии США в 1968 г. [38]. Его действие базируется на реакции фосфорорганических отравляющих веществ с моноизонитроацетоном с выделением синильной кислоты, которая регистрируется серебряным электродом. По-видимому, аналогичный метод положен в основу и современного миниатюрного индивидуального сенсора на боевые отравляющие вещества армии США – ICAD [45]. Кроме того, электрохимический метод реализован в американском детекторе капельно-жидких отравляющих веществ, известном под обозначением ALAD [44, 45]. В этом детекторе частицы определяемого вещества вовлекаются во взаимодействие с нанесенной на поверхность сенсора суспензией серебра, при этом регистрируются локальные изменения проводимости покрытия. Здесь просматривается аналогия с предложением, высказанным П.П.Лазаревым еще в 1916 г. Общими недостатками всех разработанных модификаций электрохимического метода являются низкая чувствительность и малое быстродействие.

**Биохимический метод.** Среди множества известных биохимических аналитических реакций для обнаружения боевых отравляющих веществ практическое применение нашла лишь реакция ингибирования фосфорорганическими отравляющими веществами природных ферментов класса холинэстераз в различных модификациях [33]. Для регистрации аналитического эффекта предлагались колориметрические [46], люминесцентные [47], электрохимические [48] методы. Наибольшее развитие биохимический метод получил в отечественных разработках [49]. Неоспоримым его преимуществом является рекордный уровень чувствительности, недостатком — малое быстродействие.

**Хромато-масс-спектрометрия.** Данный метод, широко применяемый в современных лабораторных аналитических технологиях, не нуждается в рекомендациях. Для целей обнаружения боевых отравляющих веществ проблема заключалась в создании мобильных хромато-масс-спектрометров, пригодных для эксплуатации в полевых условиях. Первый прибор такого ро-

да MM-1 был разработан и поставлен на производство фирмой «Брукер» (Германия) [50]. В последующем этот прибор был установлен на большинстве зарубежных машин химической разведки (Германия, США, Франция, Южная Корея и др.) [44]. В настоящее время разработаны более совершенные мобильные хромато-масс-спектрометры, ориентированные на обнаружение и идентификацию боевых отравляющих веществ и сопутствующих им токсичных химикатов, например приборы EM-640 (Германия) [51], Viking (США) [52]. Основным преимуществом приборов этого класса является их способность идентифицировать соединения в составе сложных смесей, в то время как остальные детекторы обладают лишь групповой специфичностью. К недостаткам следует отнести сложность эксплуатации и высокую стоимость.

**Дистанционные методы.** Разработки дистанционных методов обнаружения боевых отравляющих веществ, продиктованные стремлением создать средства, обеспечивающие, подобно локаторам, заблаговременное оповещение об угрозе поражения, были начаты в США еще в 1950-х годах [53]. Для этой цели могут быть использованы как активные методы, предусматривающие зондирование атмосферы лазерным излучением и регистрацию обратного, отраженного или рассеянного молекулами определяемого вещества излучения, так и пассивные, основанные на регистрации собственной тепловой эмиссии молекул [36]. К настоящему времени в ряде стран имеются как прототипы, так и находящиеся на оснащении армии образцы дистанционных средств [35, 54]. Преимущества средств дистанционного обнаружения отравляющих веществ перед «локальными» очевидны. К недостаткам следует отнести их сложность, дороговизну и зависимость от метеорологических условий.

#### **Идентификация токсичных химикатов, контролируемых по Конвенции**

Подписание в 1993 г. многосторонней Конвенции о запрещении химического оружия инициировало развитие исследований различных методов идентификации токсичных химикатов. Это обусловлено тем, что анализ токсичных химикатов и сопутствующих им соединений играет ключевую роль в мероприятиях контроля за исполнением Конвенции. Согласно требованиям к средствам контроля, разработанным Техническим секретариатом Организации по запрещению химического оружия, предусматривается применение для этой цели наиболее надежных и чувствительных универсальных методов анализа, таких как хроматография, электрофорез, масс-спектрометрия, ИК- и ЯМР-спектроскопия в различных их модификациях. В соответствии с этими требованиями, идентификация токсичных химикатов считается достоверной только в том случае, если она осуществлена, как минимум, двумя независимыми спектральными методами [55].

Первым систематическим исследованием в данной области явилась серия работ, выполненных группой сотрудников под руководством М. Раутио, результаты которых представлены в многотомной «Голубой книге» [56]. Ими же были инициированы слитительные межлабораторные тесты по идентификации токсичных химикатов (программа «Раунд-Робин»), разработка

которых продолжается и сейчас под эгидой Организации по запрещению химического оружия (ОЗХО).

Известны два детальных обзора, выполненные на эту тему. Первый из них датирован 1990 г. [57], второй — 1998 г. [58]. По этим обзорам можно судить о беспрецедентном возрастании внимания к данной прикладной области аналитической химии, которое было вызвано вступлением в силу Конвенции. Если ранее при обсуждении методов анализа токсичных химикатов в основном речь шла о газовой хроматографии в комбинации с различными детекторами [59], то в последних изданиях можно найти примеры применения таких нетрадиционных методов, как масс-спектрометрия с импульсной химической ионизацией [60], жидкостная хроматография с детектированием по рассеянному лазерному излучению [61], с электро-спрей-масс-детектором [62], с тандем-масс-детектором с ионизацией быстрыми атомами [63], с масс-детектированием отрицательных ионов [64], капиллярный зонный электрофорез [65] и др.

**Газовая хроматография.** Исследования по идентификации токсичных химикатов на основе мониторинга индексов удерживания Ковача были выполнены в 1991 г. [66] и получили развитие в направлении комбинированного использования разнообразных детекторов и капиллярных колонок различной полярности [67]. К настоящему времени большинство применений газовой хроматографии для целей идентификации связывается с использованием масс-селективных детекторов (они рассматриваются ниже). К сформировавшимся методам и средствам, предназначенным для целей идентификации, можно отнести высокоскоростную газовую хроматографию, пригодную для использования в полевых условиях [68], многомерную газовую хроматографию [69] с применением нетрадиционных детекторов, например атомно-селективного [70], импульсного пламенно-фотометрического [71] и детектора ионной подвижности [72].

**Газовая хроматография-масс-спектрометрия.** Практически все лаборатории, вовлеченные в работы прикладного характера или исследования по идентификации токсичных химикатов, используют газохроматографические системы с масс-селективным детектированием в качестве основного средства решения этой задачи. Многочисленные варианты применения этого метода в рамках рассматриваемой проблемы были продемонстрированы в работах Агостино с соавт. [73—75]. Известен ряд исследований, направленных на выявление ключевых фрагментов ионного распада токсичного вещества с целью разработки алгоритмов их идентификации без использования баз данных по стандартным соединениям [76]. Хромато-масс-спектрометрический анализ в режимах электронной и химической ионизации стал рутинным методом, применяемым практически всеми лабораториями-участниками межлабораторных сравнительных тестов ОЗХО [77]. К основным тенденциям дальнейшего развития данного метода следует отнести все более широкое использование тандем-масс-спектрометрии [78] и разработку мобильных хромато-масс-спектрометров, пригодных для применения в полевых условиях [51, 52].

**Жидкостная хроматография.** Основным фактором, обуславливающим эффективность применения жидкостной хроматографии в рассматриваемой области,

является возможность прямого (без химической дериватизации) анализа полярных соединений, образующихся при разложении токсичных химикатов, а также продуктов разложения, обладающих низкой летучестью. Описаны применения для этой цели электрохимического [79], фотометрического [80] и кондуктометрического [81] детекторов для жидкостной хроматографии. Интересны также примеры использования в составе жидкостных хроматографов газохроматографических детекторов, селективных к фосфор- и серо-содержащим токсичным веществам [82].

**Жидкостная хроматография-масс-спектрометрия.** Еще в 1988 г. Вилс с сотруд. показал возможность идентификации смеси полярных продуктов разложения токсичных веществ с помощью системы жидкостный хроматограф—электроспрей—масс-спектрометр [83]. К настоящему времени опубликован ряд работ, демонстрирующих эффективное использование метода для анализа фосфорорганических боевых отравляющих веществ и продуктов их деструкции [84], серосодержащих токсичных химикатов [85], а также высокомолекулярных токсинов [86]. Перспективы развития данного направления связывают с использованием тандем-масс-спектрометрии с электрораспылением [87], термораспылением [88] и ионизацией при атмосферном давлении [89], которые позволяют получить более представительные масс-спектры и тем самым повысить достоверность идентификации.

Как следует из приведенного обзора литературы, проблема идентификации токсичных химикатов является предметом систематических исследований с использованием самых совершенных методов и инструментов, доступных современной аналитической химии. Активное развитие данного направления и наличие множества вопросов, требующих своего решения, позволяют ожидать в ближайшем будущем применения и других, не затронутых в данном обзоре, методов и приборов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Корте Ф. Экологическая химия. Основы и концепции. М.: Мир, 1996, 396 с.
2. Конвенция о запрещении разработки, производства, накопления и применения химического оружия и о его уничтожении. ООН, Женева, 1993, 170 с.
3. Рыбальченко И.В., Киреев А.Ф., Цехмистер В.И. Рос. хим. ж. (Ж. рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 1994, т. 45, № 5, с. 11.
4. Зенкевич И.Г. Ж. аналит. химии, 2001, т. 56, № 9, с. 915.
5. Франке З. Химия отравляющих веществ. Том 1. М.: Химия, 1973, 437 с.
6. Aaron J. Ihide The Development of Modern Chemistry. New York: Harper and Row, 1964, p.182.
7. Le Pr. C. Hederer, M. Istin. L'Arme Chimique et Ses Blessures. Paris, 1935, p. 507.
8. Falcof M., Gehauf B. Reseach Division, CWS, American University Experiment Station. Monograph No.1, Aug. 1918, p. 146.
9. Аркадьев В. К. Научно-технические основы газовой борьбы. Издание VI, Москва, 1917, 257 с.
10. Алексеевский Е.В. Общий курс химии защиты. Ч. III, М.: Оборонгиз, 1940, 237 с.
11. Malsaller G. Gaz de Combat, 1939, v. 1, p. 79.
12. Краушановъ С.Н. Химия удушливыхъ газовъ. Краткое руководство для инструкторовъ и монтеровъ по газовому делу. Вып.1. Издание Одесского областного комитета военно-технической помощи. Одесса, 1917.

13. Франке З., Франц П., Варнке В. Химия отравляющих веществ. Том 2. М.: Химия, 1973, 405 с.
14. Алексеевский Е.В. Аналитическая химия отравляющих веществ. М.: Оборонгиз, 1933, 185 с.
15. Коренман И.М. Индикация боевых отравляющих веществ. Горький: 1942, 77 с.
16. Стромский В.В., Адамович И.С. Индикация БОВ. М.: ВАХЗ, 1939, 170 с.
17. Военно-хим. бюлл., №2, 1937, с. 36.
18. Eichler H. Chem. Zbl., 1935, v. I, p. 1422.
19. Hinweis D. Zeit. f. Anal. Chem., 1926, p. 346.
20. Мельников Н., Винокуров П. Ж орг. хим., 1932, №2, с. 484.
21. Gettler A.O., Goldbaum L. Anal. Chem., 1947, v. 19, p. 270.
22. Kolthoff J. Z. Anal. Chem., 1923, v. 63, p. 188.
23. Grignard M. Compt. rend., 1906, v. 142, p. 552.
24. Konig W. J. Pract. Chem., 1904, v. 69, p. 105.
25. Grignard M. Ann. Chim., 1921, v. 15, p. 5.
26. Schroter F. Angew. Chem., 1936, Bd. 9, p. 164.
27. Illosvay L. Ber., 1899, Bd. 32, p. 2697.
28. Sanger B., Black S. J. Chem. Soc., 1917, v. 26, p. 1115.
29. Griboedov Y., Kobtsev B. Proceedings of the 7-th International CBW Protection Symposium. Stocholm, Sweeden, 2001.
30. Eiceman G., Karpas Z. Ion Mobility Spectrometry. Boca Raton, FL: CRC Press Inc., 1994.
31. Narbonne F. Chemical Control Alarm Portable Apparatus. Facsimile Transmission, Proengin, Saint Cyr L'ecol, France, 1994, 6 p.
32. Skoog D., Leary J. Principles of Instrumental Analysis (4-th ed.). Philadelphia, PA: Saunders College Publishing, 1992, 567 p.
33. Гайнуллина Э.Т. Ж. Всесоюз. хим. об-ва им. Д.И.Менделеева, 1970, XV, №5, с. 553.
34. Хмельницкий Р.А., Бродский Е.С. Хромато-масс-спектрометрия (Методы аналитической химии). М.: Химия, 1984, 216 с.
35. Palatov Y. Proceedings of the 5-th International CBW Protection Symposium. Stocholm, Sweeden, 1995, p. 45.
36. Adam P. Proceedings of the 5-th International CBW Protection Symposium. Stocholm, Sweeden, 1995, p. 67.
37. Gulyev A., Palatov Y. Proceedings of the 5-th International CBW Protection Symposium. Stocholm, Sweeden, 1995, p. 235.
38. Smart J.K. History of CW Detectors, Alarms, and Warning Systems. Aberding Proving Ground, MD, 2000, 39 p.
39. Mauroni A., Walden J. New Developments in Chemical-Biological U.S. Army. FM 3-4, NBC Protection, 1992.
40. Katto T., Paakkanen H, Karhapaa T. Proceedings of the 4-th International CBW Protection Symposium. Stocholm, Sweeden, 1992, p. 103.
41. Wronka D. RAID-1. Bruker Instruments, Inc. Billerica, MA, USA, 1994, 19 p.
42. Kaspetsky T., Thomas R., Kubicsko S., Goetz S. Proceedings of the 5-th International CBW Protection Symposium. Stocholm, Sweeden, 1995, p. 39.
43. Смирнов В.А. Военный парад, 1998, т. 2 (26), с. 52.
44. Jane's NBC Defense Systems, 1998 / 1999, p.335.
45. Breltich N., Waters M., Bowen G., Tracy M. Worldwide Chemical Detection Equipment Handbook. Defense Technical Information Center, Fort Belvoir, VA, 1995, 482 с.
46. Kramer D.W. J.Org. Chem., 1959, v. 24, p. 1742.
47. Guilbault G., Kramer D. Anal. Chem., 1965, v. 37, p. 120.
48. Guilbault G. Anal. Biochem., 1963, v. 5, p. 208.
49. Яковлев В.А. Биохимия, 1963, v. 28, с. 850.
50. Honeywell ELAC Nautic GmbH. The Mobile Mass-Spectrometer MM-1, A brief Description. Kiel, Germany, 1985.
51. Arthen-Engeland T., Nolke B., Vettters P., Loudon G. Measurement of CWA and CWA Related Compounds. Bruker-Franzen EM-640 Application Note 30. Bremen, Germany, 1999.
52. Eckenrode B. Proceedings of the 4-th International Symposium of field Screening Methods, US, EPA, Las Vegas, Nevada, February 22, 1995.
53. Shanty F. Quarterly Summary of Progress Detection and Warning Laboratory, USA, AD: EATM 231-1, March 1966, p. 47.
54. «Lightweight Standoff Chemical Agent Detector,» Edgewood Quarterly, № 4, (December 1994): 1-2; JSLSCAD, CB Quarterly, № 19 (September 1999): 4.
55. Criteria for Acceptable Performance of Laboratories in Proficiency Testing. C-I/DEC.62., OPCW, The Hague, The Nitherlands, 1997.
56. Inter-laboratory Comparison (Round-Robin) Test for the Verification of Chemical Disarmament. Ed. Rautio M. F1-F4. Helsinki, 1990—1994.
57. Witkiewicz Z., Mazurek M., Szulc J. J. Chromatogr., 1990, v. 503, p. 293.
58. Kientz C. J. Chromatogr. A, 1998, v. 814, p. 1.
59. Sass S., Pinsky S., Barnes M. Chem. Syst. Lab. CRDL Tech. Memo. 62-2. Aberdin Proving Ground, MD, 1963.
60. Боданов В.А., Василевский С.В., Куреев А.Ф., Рыбальченко И.В., Холстов В.И. Ж. аналит. химии, 2001, т. 56, №6, с. 637.
61. Mercier P., Morin Ph, Dreux M., Tambute A. J. Chromatogr. A, 1999, v. 849, p. 197.
62. D'Agostino P., Hancock J., Provost L. J. Chromatogr. A, 1999, v. 840, p. 289.
63. Katagi M., Tatsuno M., Nishikawa M., Tsuchihashi H. J. Chromatogr. A, 1999, v. 833, p. 169.
64. Куреев А.Ф., Рыбальченко И.В., Савчук В.И., Суворкин В.Н. Ж. аналит. химии, 2002, v. 57, №6, с. 637.
65. Mercier P., Morin Ph, Dreux M., Tambute A. J. Chromatogr. A, 1996, v. 741, p. 279.
66. Hancock J., Peters G. J. Chromatogr., 1991, v. 538, p. 249.
67. Kaipainen A., Kostianen O., Riekkola M. J. Microcol. Sep. 4, 1992, p. 245.
68. Klomp M., Peters A., Sacks R. Environ. Sci. Technol. 1994, v. 28, p. 369A.
69. Phillips J., Xu J. J. Chromatogr. A, 1995, v. 703, p. 327.
70. Mazurek M., Witkiewicz Z., Popiel S., Sliwakowski M. J. Chromatogr. A, 2001, v. 919, p.133.
71. Amirav A., Jing H. Anal. Chem., 1995, v. 67, p. 3305.
72. Baldin M.N., Gorokhov A.N., Rybolovlev V.G., Simakov V.A. Proc. of the 7-th International CBW Protection Symposium. Stocholm, Sweeden, 2001.
73. D'Agostino P., Provost R. J. Chromatogr., 1985, v. 31, p. 47.
74. D'Agostino P., Provost R., Visentini J. Ibid., 1987, v. 402, p. 221.
75. D'Agostino P., Provost R., Visentini J. Ibid., 1987, v. 436, p. 399.
76. Куреев А.Ф., Рыбальченко И.В., Савчук В.И., Суворкин В.Н., Холстов В.И. Ж. аналит. химии, 2000, т. 55, № 9, с. 933.
77. Рыбальченко И.В. Ядерный контроль, 2001, т. 7, №5, с. 56.
78. D'Agostino P., Provost R. J. Chromatogr., 1993, v. 645, p. 283.
79. Clark A. Anal. Proc., 1993, v. 30, p. 355.
80. Raghuvveeran C., Malhotra R., Dangi R. J. Liq. Chromatogr., 1993, v. 16, p. 1615.
81. Kingery A., Allen H. Anal. Chem., 1994, v. 66, p. 155.
82. Kientz C., Verweij A., De Jong G., Brinkman U. J. Microcol., 1992, Sep. 4, p. 465.
83. Wils E., Hulst A. J. Chromatogr., 1988, v. 454, p. 261.
84. Wils E., Hulst A. Ibid. 1990, v. 523, p. 151.
85. Wils E., Hulst A. Fresenius J. Anal. Chem., 1992, v. 342, p. 749.
86. Wils E., Hulst A. Rapid Commun. Mass. Spectrom., 1993, v. 7, p. 413.
87. Borret V., Colton J., Traeger J. Eur. Mass. Spectrom., 1996, v. 10, p. 114.
88. Tornes J. Rapid Commun. Mass. Spectrom., 1996, v. 10, p. 878.
89. Black R., Read J. J. Chromatogr. A, 1997, v. 759, p. 79.