

## ОСОБЕННОСТИ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ТОКСИЧНЫХ ХЛОРУКСУСНЫХ КИСЛОТ И ПИРИДИНА

*Е. С. Васильев<sup>1</sup>, Н. Д. Волков<sup>1</sup>, Г. В. Карпов<sup>1</sup>, И. И. Морозов<sup>1\*</sup>,  
А. Г. Сыромятников<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия, \*e-mail: morozov@chph.ras.ru

<sup>2</sup>Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия

Поступила в редакцию 20.07.2019 г.

**Аннотация** – Представлены результаты масс-спектрометрического исследования токсичных химических веществ – хлоруксусных кислот (моноклоруксусная, дихлоруксусная, трихлоруксусная кислоты) и пиридина с применением напуска исследованных веществ в виде модулированного молекулярного пучка. Преимуществом молекулярно-пучкового напуска является сведение к минимуму образования в ходе анализа посторонних веществ, поскольку метод исключает столкновение молекул исследуемого вещества с нагретыми стенками ионного источника, на которых могут происходить реакции пиролиза и другие реакции образования новых веществ. Полученные масс-спектры сравнивались с данными NIST Chemistry WebBook – крупнейшей базы данных, содержащей масс-спектры органических и неорганических соединений. Результаты свидетельствуют о частичном расхождении масс-спектров, полученных при молекулярно-пучковом и традиционном молекулярном напуске анализируемых веществ в масс-спектрометр. Показано, что в ряде случаев примененный метод позволяет уточнить масс-спектр. Приведена полезная информация о характерных пиках других токсичных веществ, совпадающих с пиками масс-спектров анализируемых соединений. Эти вещества могут исказить данные анализа при их одновременном присутствии в анализируемых пробах загрязненного атмосферного воздуха.

*Ключевые слова:* масс-спектры, молекулярно-пучковый напуск, моноклоруксусная кислота, дихлоруксусная кислота, трихлоруксусная кислота, пиридин.

---

## SPECIFIC ASPECTS OF MASS-SPECTROMETRIC ANALYSIS OF TOXIC CHLOROACETIC ACIDS AND PYRIDINE

*E. S. Vasiliev<sup>1</sup>, N. D. Volkov<sup>1</sup>, G. V. Karpov<sup>1</sup>, I. I. Morozov<sup>1\*</sup>,  
and A. G. Syromyatnikov<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, \*e-mail: morozov@chph.ras.ru

<sup>2</sup>Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

Received July 20, 2019

**Abstract** – The paper presents results of mass spectrometric study of toxic chemicals – chloroacetic acids (monochloroacetic, dichloroacetic, trichloroacetic acid) and pyridine using modulated molecular-beam inlet device for introducing analytes. The advantage of molecular-beam inlet is minimizing emergence of foreign substances formed in the course of the analysis, since this type of device avoids collisions of examined analyte molecules with the heated

walls of the ion source – the events that can result in pyrolysis and other reactions yielding new superfluous substances. The obtained mass spectra are compared with data taken from NIST Chemistry WebBook, the well-known database containing mass spectra of organic and inorganic compounds. The results indicate a partial discrepancy between the mass spectra obtained with the use of the molecular-beam technique and traditional mass spectrometer molecular inlets for the analyzed substances. In a number of cases, the applied method is shown to refine the mass spectrum of the analytes. Additionally, useful information is given on characteristic peaks of other toxic substances that coincide with the mass spectra peaks of the analyzed compounds. These substances can distort the analysis data when they are simultaneously present in the analyzed samples of polluted atmospheric air.

*Keywords:* mass spectra, molecular-beam inlet, monochloroacetic acid, dichloroacetic acid, trichloroacetic acid, pyridine.

## ВВЕДЕНИЕ

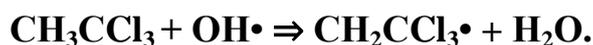
Известно, что хлоруксусные кислоты (ХК) и пиридин являются одними из широко распространенных загрязнителей окружающей среды, и их увеличивающаяся концентрация представляет существенную угрозу для биосферы [1–3]. Следует отметить, что эти вещества достаточно широко распространены в окружающей среде – содержатся в атмосфере и в осадках [4, 5], в значительной степени влияют на качество воздуха, причем источники их происхождения имеют, как естественный, так и антропогенный характер.

Так, хлоруксусные кислоты – важные полупродукты органического синтеза. Монохлоруксусную кислоту (МХК) широко применяют в синтезе красителей, лекарственных средств, пестицидов. Дихлоруксусную кислоту (ДХК) и ее производные используют в производстве косметических средств. Трихлоруксусную кислоту (ТХК) применяют в биохимии, медицине (как антисептическое средство).

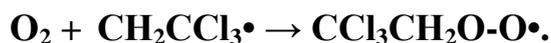
Кроме того, ХК образуются как побочные химические продукты процессов хлорирования в промышленном органическом синтезе. Промышленные процессы, при которых используются высокие концентрации хлора, например, в бумажной промышленности, приводят к выбросам ХК.

В дополнение к промышленному производству, другой источник ХК – окисление хлорированных углеводородов в воздухе [1, 2] и фотохимическое разложение летучих хлорорганических соединений [3].

В атмосфере радикалы  $\text{OH}\cdot$  в дневное время служат основным окислителем органических веществ, разрушая одни загрязняющие вещества и образуя другие. Например, при атмосферном окислении дихлорэтан в результате элементарных процессов превращается в трихлоруксусную кислоту.



Образовавшийся радикал вступает в реакцию с атмосферным кислородом.



Образовавшийся пероксидный радикал в результате процессов столкновений и внутримолекулярной перегруппировки в конечном итоге образует трихлоруксусную кислоту.

Хлоруксусные кислоты – это опасные химические вещества. Класс опасности МХК – второй (по воздуху и по воде), ДХК и ТХК – третий. Эти

вещества являются токсичными, обладают раздражающим действием, потенциальные канцерогены.

Другим рассматриваемым в этой работе веществом является пиридин, широко используемый в промышленности для получения синтетических волокон, применяемый как растворитель, а также как реагент в синтезе антибиотиков и инсектицидов. Пиридин попадает в атмосферу не только из антропогенных источников, но и в результате жизнедеятельности крупного рогатого скота.

Пиридин является токсичным веществом. Показатель  $LD_{50}$  для пиридина составляет 900 мг/кг, согласно ГОСТ 12.1.005-88, он относится ко II классу опасности [6], является раздражителем кожных покровов.

Ежегодно в мире выпускается около 70 тыс. т пиридина [7]. Часть пиридина попадает в атмосферу, поэтому очень важно понять его атмосферную химию и определить вовлеченность в фотохимические процессы.

Масс-спектрометрия является одним из методов контроля за концентрацией и трансформации токсических веществ в атмосфере.

Настоящая работа посвящена выяснению деталей масс-спектрального анализа при определении концентрации токсичных хлоруксусных кислот и пиридина. Для этого были проведены эксперименты по определению масс-спектров с помощью молекулярно-пучковой масс-спектрометрии и их сравнение со стандартными масс-спектрами электронного удара из базы данных NIST Chemistry WebBook [8]. В этой постоянно обновляемой базе данных содержатся: термодинамические характеристики веществ в газовой и конденсированной фазах; спектры в инфракрасной, ультрафиолетовой, видимой областях; хроматографические данные; термодинамические свойства жидких систем и многие другие характеристики молекулярных систем. Эта база данных представляет собой крупнейший источник информации о более, чем 40000 органических и неорганических соединений, в том числе содержит масс-спектры этих соединений.

В данной работе предлагается исследовать возможности молекулярно-пучковой масс-спектрометрии для уточнения масс-спектров токсичных хлорсодержащих уксусных кислот и пиридина. Масс-спектры, собранные в базе данных NIST, получены при «типичном» молекулярном напуске исследуемых молекул, при котором происходят столкновения молекул со стенками и катодом ионного источника, в результате чего образуются дополнительные пики в масс-спектре. Кроме того, из-за распада исследуемых веществ может изменяться интенсивность основных пиков.

Использование молекулярно-пучкового напуска исключает столкновение молекул исследуемого вещества с нагретыми стенками ионного источника, на которых в ходе анализа могут происходить реакции пиролиза и другие реакции образования новых веществ. Поэтому в масс-спектрах исследуемых веществ будут отсутствовать пики, связанные с вкладом этих образовавшихся веществ.

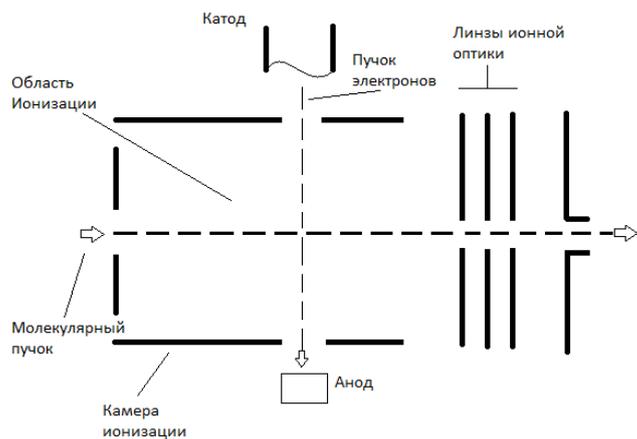
**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

В настоящей работе были использованы следующие реактивы: монохлоруксусная кислота (Sigma-Aldrich, чистота > 97%), дихлоруксусная кислота (Sigma-Aldrich, > 98%), трихлоруксусная кислота (Sigma-Aldrich, > 97%), пиридин (Sigma-Aldrich, > 96%), гелий (Югра-ПГС, > 99,99%).

Эксперименты выполняли с использованием проточного реактора, соединенного с молекулярно-пучковым масс-спектрометром. Ионизация осуществлялась электронным ударом с энергией электронов 70–100 эВ. Напуск вещества в ионный источник (ИИ) масс-спектрометра осуществлялся из реактора в виде молекулярного пучка, при котором молекулы исследуемого вещества не сталкивались со стенками ионного источника, что обеспечивало минимальное влияние гетерогенных процессов на стенках электродов ионного источника на характер масс-спектра. Типичная скорость газового потока в реакторе составляла 4,5 м/с, общее давление в реакторе 1,0 мм рт.ст. Регулировка и стабилизация потока газа выполнялись с помощью расходомера Mass Flow Controller 1100 Series (Type 1160 B). Давление в реакторе измеряли мембранным манометром MKS Baratron (Type 122A). Отбор пробы из реакционной зоны в масс-спектрометр осуществляли в форме модулированного молекулярного пучка. Система формирования молекулярного пучка состояла из сопла диаметром 0,1 мм и сепаратора 0,3 мм. Пучок модулировался с частотой 30 Гц в камере между сепаратором и входной диафрагмой ионного источника масс-спектрометра. Ионный ток, образовавшийся из молекул модулированного пучка, был также модулирован. Это позволяло исключить из масс-спектра вклад рассеянных молекул в камере ионного источника. Вакуумную откачку объемов системы между соплом и входной диафрагмой производили с помощью паромасляных диффузионных насосов. Давление в ИИ составляло  $10^{-7}$  мм рт.ст. Схема экспериментальной установки описана ранее [9]. Ионизация производилась электронным ударом: пучок электронов с энергией 70 эВ эмитировался вольфрамовым катодом, и его энергия могла быть изменена в пределах 12–100 эВ.

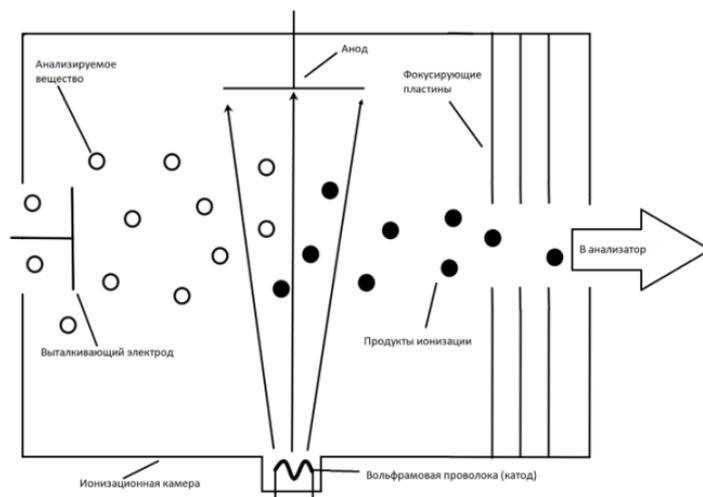
Схема ионного источника представлена на рис. 1. Молекулярный пучок исследуемых молекул, сформированный системой трехкамерной вакуумной откачки, попадает без столкновения со стенками ионного источника в зону ионизации, где происходит ионизация электронным ударом. Далее образовавшиеся ионы, сформированные ионной оптикой, поступают в масс-анализатор квадрупольного масс-спектрометра МС 7303. Разрешающая способность масс-спектрометра была ~ 200 (на уровне 10%).

После разделения по массам ионы регистрировались с помощью вторичного электронного умножителя. Система регистрации включала в себя синхронный детектор (Princeton Applied Research, Model 124A) и IBM PC.



**Рис. 1.** Ионный источник масс-спектрометра с напуском анализируемой смеси в виде модулированного молекулярного пучка.

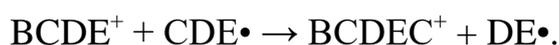
В базе данных NIST собраны масс-спектры, полученные с применением ионного источника, представленного на рис. 2.



**Рис. 2.** Схема «типичного» ионного источника с ионизацией электронным ударом с энергией 70–100 эВ.

В таком ИИ молекулы исследуемого вещества попадают в коробочку ионного источника, где на нагретых стенках и катоде ионного источника могут проходить различного рода процессы, такие как пиролиз, процессы перегруппировки и другие. Продукты пиролиза будут ионизироваться совместно с исследуемым веществом и вносить свой вклад в масс-спектр.

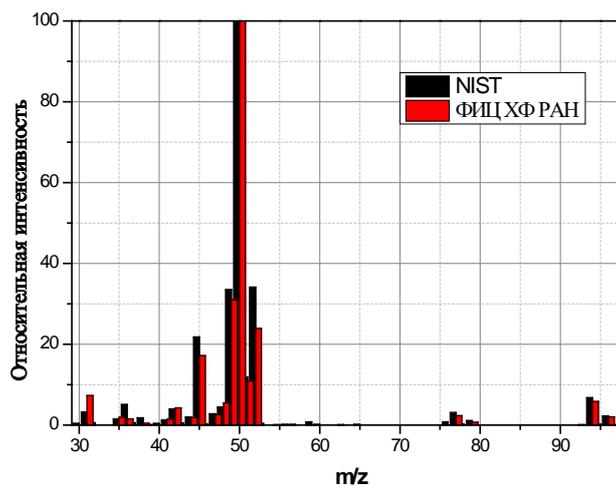
Ионы в процессе диссоциации могут перегруппировываться, что приведет к образованию фрагментов со связями, которых нет в исходной молекуле. Эти процессы перегруппировки осложняют интерпретацию масс-спектра. Кроме того, в результате этого процесса могут появляться пики, которые соответствуют массам, большим, чем молекулярная масса образца. Этот процесс можно представить уравнением:



## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе работы были сняты масс-спектры монохлоруксусной, дихлоруксусной и трихлоруксусной кислот и пиридина при их напуске в масс-спектрометр виде молекулярного пучка. Все полученные масс-спектры были нормированы на максимально интенсивную линию аналогично масс-спектрам, приведенным в базе NIST.

На рис. 3 представлен полученный в настоящей работе масс-спектр монохлоруксусной кислоты, и его сопоставление с масс-спектром МХК из базы данных NIST. Для сопоставления выбран диапазон масс  $m/z$  30–100, в котором расположены основные интенсивные пики кислоты.



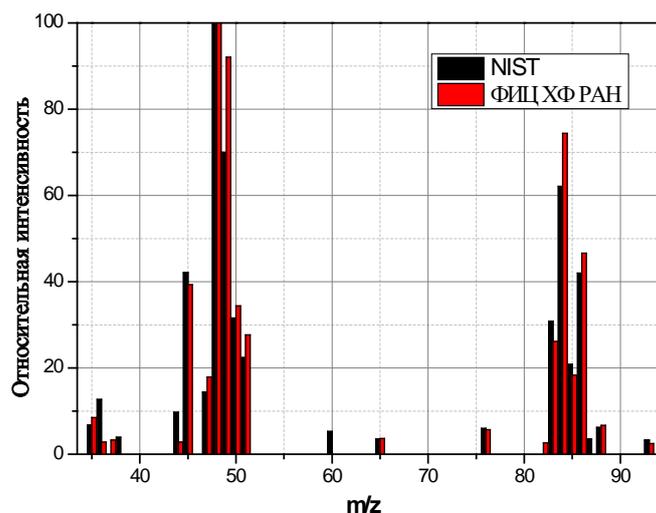
**Рис. 3.** Масс-спектр монохлоруксусной кислоты, полученный в данной работе, и его сопоставление с данными NIST.

В полученном нами спектре наблюдаются основные пики монохлоруксусной кислоты –  $m/z$  49 ( $\text{CH}_2\text{Cl}^+$ ),  $m/z$  50 ( $\text{CH}_3\text{Cl}^+$ ),  $m/z$  52 ( $\text{CH}_3^{37}\text{Cl}^+$ ). Отметим в масс-спектре NIST ряд более интенсивных пиков:  $m/z$  45 ( $\text{COOH}^+$ ),  $m/z$  49 ( $\text{CH}_2\text{Cl}^+$ ),  $m/z$  51 ( $\text{CH}_2^{37}\text{Cl}^+$ ),  $m/z$  77 ( $\text{CH}_2\text{ClCO}^+$ ) и  $m/z$  94 ( $\text{CH}_2\text{ClCOOH}^+$ ). В данном примере наши спектры и спектры NIST подобны, за одним исключением – наличием дополнительного пика  $m/z$  59 в спектре NIST. Появление этого пика можно приписать, как процессам пиролиза, так и проявлению других вторичных процессов в ИИ. В наших опытах исключены процессы образования новых веществ в ИИ, и это объясняет, почему мы не наблюдали появления пика  $m/z$  59.

Предполагаемые каналы пиролиза это – распад молекулы по связи С-С и связи С-О с образованием осколков, которые при ионизации дают ионы:  $\text{COOH}^+$  ( $m/z = 45$ ),  $\text{CH}_2\text{Cl}^+$  ( $m/z = 49$ ), изотопный  $\text{CH}_2^{37}\text{Cl}^+$  ( $m/z = 51$ ),  $\text{CH}_2\text{ClCO}^+$  ( $m/z = 77$ ). Характер ионизации осколков молекул, образовавшихся в результате пиролиза, неизвестен, поэтому схема представляет собой лишь возможный вариант.

На рис. 4 представлен полученный в настоящей работе масс-спектр дихлоруксусной кислоты и его сопоставление с масс-спектром из базы данных

NIST. Выбран диапазон масс  $m/z$  30–100, в котором расположены основные интенсивные пики кислоты.



**Рис. 4.** Масс-спектр дихлоруксусной кислоты, полученный в данной работе, и его сопоставление с данными NIST.

Основные пики дихлоруксусной кислоты –  $m/z$  48 ( $\text{CHCl}^+$ ),  $m/z$  49 ( $\text{CH}_2\text{Cl}^+$ ),  $m/z$  84 ( $\text{CCl}_2\text{H}_2^+$ ). На рис. 4 видны различия между масс-спектром NIST и масс-спектром, полученным в данном исследовании. В масс-спектре, построенном по данным NIST, более интенсивны пики:  $m/z$  36 ( $\text{HCl}^+$ ),  $m/z$  44 ( $\text{COO}^+$ ),  $m/z$  45 ( $\text{COOH}^+$ ),  $m/z$  83 ( $\text{CCl}_2\text{H}^+$ ),  $m/z$  87 ( $\text{C}^{37}\text{Cl}^{37}\text{ClH}^+$ ), а также имеется отсутствующий в масс-спектре данной работы пик  $m/z$  60 ( $\text{C}_2\text{HCl}^+$ ). В нашем случае в масс-спектре более интенсивны пики  $m/z$  49 и  $m/z$  51 ( $\text{CH}_2\text{Cl}^+$ ;  $\text{CH}_2^{37}\text{Cl}^+$ ),  $m/z$  50 ( $\text{CH}_3\text{Cl}^+$  или  $\text{CH}^{37}\text{Cl}^+$ ),  $m/z$  84 и  $m/z$  86 ( $\text{CCl}_2\text{H}_2^+$ ,  $\text{C}^{37}\text{ClClH}_2^+$ ).

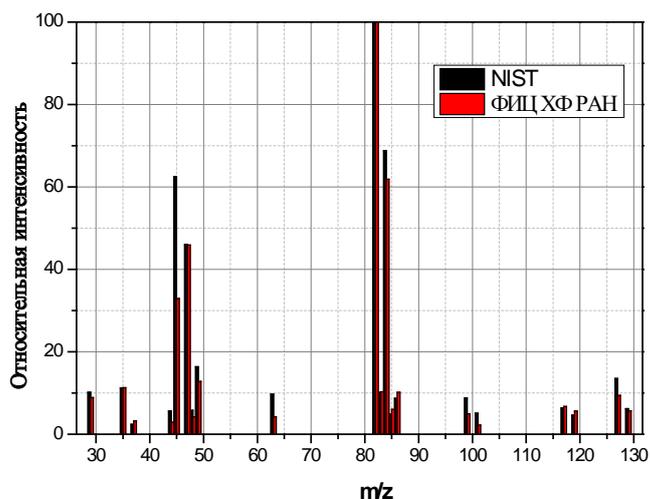
Появление пика  $m/z$  60 ( $\text{C}_2\text{HCl}^+$ ) в масс-спектре NIST, по-видимому, является результатом вторичных процессов в ионном источнике. Сравнивая спектры, можно видеть, что количество более легких ионов в спектрах NIST превышает на несколько процентов число таких ионов в наших экспериментах. Это, по-видимому, происходит из-за частичного пиролиза дихлоруксусной кислоты, в результате чего образуется больше более легких осколков.

На рис. 5 представлен полученный в настоящей работе масс-спектр трихлоруксусной кислоты, и его сопоставление с масс-спектром из базы данных NIST. Выбран диапазон масс  $m/z$  25–130, в котором расположены основные интенсивные пики кислоты. Основные ионы, по которым обычно идентифицируется трихлоруксусная кислота –  $m/z$  45 ( $\text{COOH}^+$ ),  $m/z$  47 ( $\text{CCl}^+$ ),  $m/z$  82 ( $\text{CCl}_2^+$ ) и  $m/z$  84 ( $\text{C}^{37}\text{ClCl}^+$ ).

После разделения по массам ионы регистрировались с помощью вторичного электронного умножителя. Система регистрации включала в себя синхронный детектор (Princeton Applied Research, Model 124A) и IBM PC.

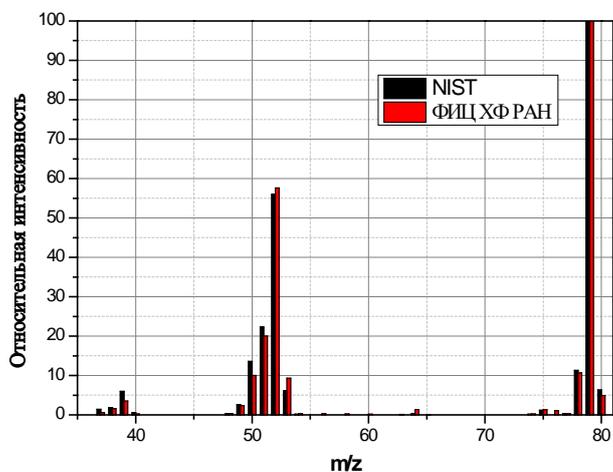
На рис. 5 видно значительное различие интенсивности пиков:  $m/z$  45 ( $\text{COOH}^+$ ),  $m/z$  49 ( $\text{C}^{37}\text{Cl}^+$ ),  $m/z$  63 ( $\text{CClO}^+$ ),  $m/z$  84 ( $\text{C}^{37}\text{ClCl}^+$ ),  $m/z$  99 ( $\text{CCl}_2\text{OH}^+$ ),  $m/z$  101 ( $\text{C}^{37}\text{Cl}_3\text{COH}^+$ ) и  $m/z$  127 ( $\text{CCl}_2\text{COOH}^+$ ). При этом во всех

случаях интенсивность пиков по данным NIST больше, чем у соответствующих им пиков по нашим измерениям.



**Рис. 5.** Масс-спектр трихлоруксусной кислоты, полученный в данной работе, и его сопоставление с данными NIST.

На рис. 6 представлен полученный в настоящей работе масс-спектр пиридина, и его сопоставление с масс-спектром из базы данных NIST. Выбран диапазон масс  $m/z$  35–80, в котором расположены основные интенсивные пики пиридина.



**Рис. 6.** Масс-спектр пиридина по данным настоящей работы, и его сопоставление с данными NIST.

В масс-спектре пиридина наиболее интенсивная линия соответствует молекулярному иону с  $m/z$  79 ( $C_5H_5N^+$ ), вторая по интенсивности линия –  $m/z$  53 ( $C_4H_5^+$ ). Масс-спектр, который определен в этой работе, достаточно близок к спектру пиридина из базы данных NIST. Отличие от масс-спектра, приведенного в базе NIST, замечено на линиях  $m/z$  52,  $m/z$  53 и  $m/z$  64. Наблюдаемые на рис. 6 различия можно предположительно объяснить пиролизом исследуемого вещества в ИИ с классическим напуском в базе

данных NIST. В нашем спектре также наблюдается более интенсивная линия с  $m/z$  64 ( $C_5H_4^+$ ), по сравнению с аналогичной в базе NIST.

Очень важно иметь в виду, что в экспериментах использовались хлоруксусные кислоты и пиридин, очищенные от примесей многократной перегонкой. В реальных же условиях при исследовании территорий, загрязненных примесями различных газов, необходимо учитывать в анализе возможный вклад сопутствующих им примесей. Это особенно важно при анализе атмосферного воздуха, загрязненного приведенными веществами, выбрасываемыми или образующимися одновременно с исследуемыми. В табл. 1 собраны данные для реагентов, которые могут одновременно присутствовать в анализируемой пробе и содержать совпадающие масс-спектральные линии. Это может осложнить определение точной концентрации ХК и пиридина.

**Таблица 1.** Основные линии масс-спектров токсичных веществ, совпадающие с характерными пиками масс-спектров хлоруксусных кислот и пиридина

Определяемое вещество [ссылки]	$m/z$	Токсичный реагент, способный помешать определению
Монохлоруксусная кислота [6, 10]	49	Дихлорметан (IV класс опасности), Дихлорэтанол (III класс опасности)
	50	Дифтордихлорметан (IV класс опасности), тетрафторметан
	52	Пиридин (II класс опасности), Бензол (II класс опасности)
Дихлоруксусная кислота [6, 10]	48	Диоксид серы (III класс опасности), Тионилфторид (II класс опасности)
	49	Дихлорметан (IV класс опасности), Дихлорэтанол (III класс опасности)
	84	Циклогексан (IV класс опасности), Дихлорметан (IV класс опасности), Хлораль (III класс опасности)
Трихлоруксусная кислота [6, 10]	45	Уксусная к-та (III класс опасности), Хлорметилловый эфир (нет данных)
	47	Хлорфторэтан (IV класс опасности), Метоксипропанол (III класс опасности)
	82	Метилфуран (II класс опасности), Резорцин (III класс опасности)
	84	Циклогексан (IV класс опасности), Дихлорметан (IV класс опасности), Хлораль (III класс опасности)
Пиридин [6, 7, 10]	78	Бензол (II класс опасности), Диметилсульфоксид (IV класс опасности), Хлорпиридин (III класс опасности)
	53	Хлоропрен (III класс опасности), Метилфуран (II класс опасности)

## ВЫВОДЫ

1. Представлены результаты масс-спектрометрического исследования токсичных химических веществ – хлоруксусных кислот (моноклоруксусная, дихлоруксусная, трихлоруксусная кислоты) и пиридина с применением напуска исследованных веществ в виде модулированного молекулярного пучка. Этот метод исключает появление в масс-спектре дополнительных пиков, связанных с пиролизом и другими вторичными процессами в ионном источнике масс-спектрометра. Полученные масс-спектры сравнивались с данными NIST Chemistry WebBook – крупнейшей базы данных, содержащей масс-спектры органических и неорганических соединений. Полученные результаты свидетельствуют о частичном расхождении масс-спектров полученных при молекулярно-пучковом и «традиционном» молекулярном напуске анализируемых веществ в масс-спектрометр. Показано, что в проведенных экспериментах с хлоруксусными кислотами и пиридином метод модулированного молекулярного пучка позволяет уточнить масс-спектр.

2. Приведены масс-спектрометрические данные реагентов, выбрасываемых или образующихся одновременно с исследуемыми веществами, которые могут одновременно присутствовать в анализируемой пробе и давать при масс-спектральном анализе совпадающие масс-спектральные линии. Их наличие может существенно осложнить определение точной концентрации хлоруксусных кислот и пиридина.

*Работа выполнена в рамках государственного задания (Тема V.45.12, 0082-2014-0012, № AAAA-A17-117040310008-5).*

## ACKNOWLEDGEMENT

*This work was supported into frameworks of the state task for ICP RAS 0082-2014-0012. № AAAA-A17-117040310008-5.*

## Список литературы:

1. Frank H., Scholl H., Renschen D. et al. // Environ. Sci. Pollut. Res. Int. 1994. V. 1. No. 1. P. 4. DOI: 10.1007/BF02986917.
2. Gay B.W., Hanst P.L., Bufalini J.J., Noonan R.C. // Environ. Sci. Technol. 1976. V. 10. No. 1. P. 58. DOI: <https://doi.org/10.1021/es60112a005>.
3. Laturnus F., Fahimi I., Gryndler M. et al. // Environ. Sci. Pollut. Res. Int. 2005. V. 12. No. 4. P. 233.
4. Reimann S., Grob K., Frank H. // Environ. Sci. Technol. 1996. V. 30. No. 7. P. 2340. DOI: <https://doi.org/10.1021/es9507776>.
5. Berg M., Muller S.R., Muhlemann J. et al. // Environ. Sci. Technol. 2000. V. 34. No. 13. P. 2675. DOI: <https://doi.org/10.1021/es990855f>.
6. ГОСТ 12.1.005-88 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны (с Изменением № 1). М.: Стандартинформ, 2008.
7. Pyridine Market by Type (Pyridine N-Oxide, Alpha Picoline, Beta Picoline, Gamma Picoline, and 2-Methyl-5-Ethylpyridine) and Application (Agrochemical, Pharmaceutical, Chemical, Food, and Others): Global Opportunity Analysis and Industry Forecast, 2018–2025 <https://www.alliedmarketresearch.com/pyridine-market> (дата обращения 20.07.2019).

8. <https://webbook.nist.gov/chemistry/> (дата обращения 20.07.2019).
9. Волков Н.Д., Морозов И.И., Васильев Е.С. // Химическая безопасность. 2018. Т. 2. № 2. С. 151. DOI: 10.25514/CHS.2018.2.14112.
10. Cornu A., Massot R. Compilation of mass-spectral data: Index de spectres de masse. 2<sup>nd</sup> ed. London, New York: Heyden, 1975.

References:

1. Frank H., Scholl H., Renschen D. et al. // Environ. Sci. Pollut. Res. Int. 1994. V. 1. No. 1. P. 4. DOI: 10.1007/BF02986917.
2. Gay B.W., Hanst P.L., Bufalini J.J., Noonan R.C. // Environ. Sci. Technol. 1976. V. 10. No. 1. P. 58. DOI: <https://doi.org/10.1021/es60112a005>.
3. Laturus F., Fahimi I., Gryndler M. et al. // Environ. Sci. Pollut. Res. Int. 2005. V. 12. No. 4. P. 233.
4. Reimann S., Grob K., Frank H. // Environ. Sci. Technol. 1996. V. 30. No. 7. P. 2340. DOI: <https://doi.org/10.1021/es9507776>.
5. Berg M., Muller S.R., Muhlemann J. et al. // Environ. Sci. Technol. 2000. V. 34. No. 13. P. 2675. DOI: <https://doi.org/10.1021/es990855f>.
6. GOST [State Standard] 12.1.005-88. Occupational safety standards system (SSBT). General sanitary requirements for working zone air (with Amendments No. 1) [in Russian].
7. Pyridine Market by Type (Pyridine N-Oxide, Alpha Picoline, Beta Picoline, Gamma Picoline, and 2-Methyl-5-Ethylpyridine) and Application (Agrochemical, Pharmaceutical, Chemical, Food, and Others): Global Opportunity Analysis and Industry Forecast, 2018–2025 <https://www.alliedmarketresearch.com/pyridine-market> (accessed 20.07.2019).
8. <https://webbook.nist.gov/chemistry/> (accessed 20.07.2019).
9. Volkov N.D., Morozov I.I., Vasiliev E.S. // Him. bezop. (Chemical Safety Science). 2018. V. 2. No. 2. P. 151 [in Russian]. DOI: 10.25514/CHS.2018.2.14112.
10. Cornu A., Massot R. Compilation of mass-spectral data: Index de spectres de masse. 2<sup>nd</sup> ed. London, New York: Heyden, 1975.