

УДК 543.544.25; 543.544.45.

## СЕЛЕКТИВНЫЕ ДЕТЕКТОРЫ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

*Гаврилина Л. Я., Жейвот В. И., Емельянова О. А.*

Рассмотрено современное состояние селективного газохроматографического детектирования. Кратко изложены основы, тенденции в развитии и особенности 14 типов селективных детекторов; приведены примеры их практического применения. Особое внимание удалено использованию этих детекторов в анализе микропримесей вредных химических соединений в объектах окружающей среды.

Библиография — 184 ссылки.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2078
II. Спектральные детекторы	2079
III. Ионизационные детекторы	2083
IV. Некоторые особенности работы с селективными газохроматографическими детекторами	2097

## I. ВВЕДЕНИЕ

Возросший в последние годы интерес к высокочувствительным селективным детекторам связан с расширением круга задач, решаемых методом газовой хроматографии, а также с усложнением состава анализируемых смесей. Это относится прежде всего к анализу объектов окружающей среды и проб биологического происхождения, когда разрешающей способности самых эффективных газохроматографических колонок в сочетании с высокочувствительными универсальными детекторами недостаточно для полного разделения и определения всех присутствующих в образце компонентов [1]. Вместе с тем зачастую необходимы сведения о наличии в них лишь соединений определенного класса. Такие сведения можно получить с помощью детектора, селективно реагирующего только на соединения данного класса. Использование селективных детекторов особенно перспективно при анализе загрязнений воздуха и воды, где требуется определить примеси вредных веществ на фоне больших количеств основных компонентов.

Действие селективных детекторов основано на самых разнообразных свойствах анализируемых веществ, таких, как способность их к ионизации, излучению (поглощению) света, химическому взаимодействию и др. Многие из этих детекторов довольно просты в изготовлении и удобны в эксплуатации и прочно вошли в повседневную практику газохроматографического анализа. Среди них следует в первую очередь отметить детектор электронного захвата, чувствительный к галогенсодержащим органическим веществам, нитросоединениям и к другим веществам — акцепторам электронов; термоионный детектор, обладающий повышенной чувствительностью к N-, P- и галогенсодержащим соединениям; пламенно-фотометрический детектор (S- и P-содержащие соединения); радиометрический, предназначенный для детектирования веществ, меченых радиоактивными изотопами.

В применении к детекторам понятия «универсальный» и «селективный» в некоторой степени условны. Так, универсальный пламенно-ионизационный детектор, обладающий высокой чувствительностью практически ко всем органическим соединениям, нечувствителен к большинству газов и паров неорганических веществ, а радиометрический детектор, селективный по отношению к разным типам излучения, неселективен в смысле определения принадлежности меченого вещества.

ва к тому или иному классу химических соединений. Детектор принят считать селективным, если чувствительность его для двух веществ разных классов отличается по крайней мере на порядок [2].

В настоящем обзоре литературы за последние десять лет рассмотрены современное состояние и примеры практического применения наиболее часто употребляющихся селективных газохроматографических детекторов: пламенно-фотометрического, плазменно-эмиссионного, фотоионизационного и др. Кроме того, обсуждаются работы, в которых газовая хроматография сочетается с ИК- и масс-спектрометрией с химической ионизацией.

## II. СПЕКТРАЛЬНЫЕ ДЕТЕКТОРЫ

### 1. Пламенно-фотометрический детектор

Действие пламенно-фотометрического детектора (ПФД) основано на регистрации эмиссионных спектров, возникающих при термическом нагреве образца в пламени горелки [1, 3–24]. Обычно применяется водородно-воздушное пламя с добавлением кислорода. При сгорании веществ, молекулы которых содержат атомы серы, фосфора, азота, селена, олова и некоторых других элементов, образуются возбужденные частицы (например,  $S_2^*$ ,  $HPO^*$  и т. п.), испускающие характеристический спектр [1, 3].

Конструктивно ПФД представляет собой сочетание ячейки ионизационного детектора (ПИД) с оптической схемой измерения светового потока [3]. По сравнению с ПИД пламя ПФД обогащено водородом. Условия смешения потоков газа-носителя и вспомогательных газов в горелке, а также их общий расход влияют на чувствительность и стабильность работы ПФД. Поэтому оптимальные режимы для разных моделей этого детектора могут быть различными [1, 3–7]. Для предотвращения перегрева оптики и чувствительных элементов пламя ограждают трубкой из кварца или пирекса либо применяют световоды. Фоновое излучение пламени поглощается с помощью интерференционных фильтров, пропускающих лишь свет нужной длины волн (для соединений серы  $\lambda=394$  нм, а для соединений фосфора  $\lambda=526$  нм). Чувствительность и селективность ПФД по отношению к данному веществу определяются интенсивностью аналитической линии в спектре и шириной полосы пропускания светофильтра. Применение фильтров с более узкой полосой пропускания повышает селективность и отношение полезного сигнала к шуму, но резко снижает чувствительность ПФД, так как интенсивность светового потока пропорциональна квадрату ширины пропускаемой полосы.

Пламенно-фотометрический детектор относится к потоковым детекторам. Для соединений фосфора величина сигнала (площадь пика) прямо пропорциональна потоку вещества [3]. Для соединений серы эта зависимость носит логарифмический характер; при этом показатель степени в уравнении, связывающем площадь пика и массовую скорость анализируемого вещества в детекторе, теоретически должен равняться двум, но на практике принимает для разных веществ значения от 1 до 2,5; это обусловлено тем, что в пламени детектора наряду с частицами  $S_2^*$  возможно образование возбужденных частиц  $S_n^*$  [6, 9].

Порог чувствительности ПФД по отношению к соединениям фосфора равен  $(2-100) \cdot 10^{-12}$  г/с [3, 4, 6, 7], к соединениям серы  $(6-300) \cdot 10^{-12}$  г/с [4–6, 10]. Это соответствует содержанию примерно  $10^{-9}$  г определяемого элемента в пробе [7]. Чувствительность определения веществ, содержащих азот, бор, олово и другие элементы, несколько ниже.

Линейный диапазон ПФД для соединений фосфора составляет  $10^4-10^5$  [3, 7], а в случае соединений серы он гораздо ниже ( $\sim 10^2$ ) [6, 11]. Для расширения линейного диапазона работы ПФД при анализе соединений серы предложено добавлять в поток газ-носителя следо-

вые количества паров сероуглерода ( $2\text{--}4$  нг/с) [6] или обрабатывать коммуникации детектора сернистыми соединениями [10]. Это способствует также снижению определяемого минимума [12]. Чувствительность ПФД по отношению к серосодержащим соединениям в  $10^4\text{--}10^7$  выше, чем по отношению к углеводородам и спиртам, и зависит от соотношения скоростей потоков газов и от конструкции детектора [13]. Отмечено, однако, некоторое снижение величины сигнала в случае соединений серы, которые элюируются из газохроматографической колонки вместе с углеводородами. Различие в степени снижения чувствительности ПФД по отношению к трудно разделяемым соединениям серы и селена при добавлении в газ-носитель метана было использовано для идентификации этих веществ при их совместном присутствии [12].

Высокая селективность и чувствительность ПФД позволили применить его для определения примесей меркаптанов и органических сульфидов в воздухе [14], изопропилметилфосфонофторида (ОВ зарина) [15] и бутилолова [16] в воде, серосодержащих пестицидов в пшенице [17], различных сернистых соединений в пробах почвы и воздуха в местах разлива или выхода нефти [18, 19].

При количественном анализе микропримесей сернистых соединений возникают трудности, обусловленные склонностью этих веществ к необратимой сорбции в подводящих путях, а также зависимостью молярного сигнала ПФД от многих факторов, из-за чего требуются частые калибровки [24]. Как показано в работе [9], на примере анализа дипропилсульфида с применением ПФД модели 100 АТ фирмы «Мелой лабораторис», величина сигнала детектора зависит от природы растворителя, числа последовательных пусков и длительности промежутков между анализами; при этом для малых концентраций разница в величине сигнала может достигать 200%. Авторы [9] рекомендуют применять ПФД для количественного определения сероорганических соединений при концентрациях не ниже  $10^{-4}$  г/мл. В работе [20] проверена правильность определения примесей сероводорода в интервале концентраций  $10^{-4}\text{--}10^{-7}$  об. % с помощью ПФД производства Дзержинского ОКБА с применением предварительного концентрирования. Было также отмечено, что для этих детекторов характерны «эффекты памяти», которые тем сильнее, чем ниже концентрация примеси. Для получения результатов со среднеквадратичным отклонением  $\pm 10\%$  необходима тщательная очистка всех газов и длительная продувка газовых линий хроматографа и подводящих путей, по которым подается проба. В работе [21] сообщается, что, применяя ряд предосторожностей, с помощью ПФД можно количественно определить содержание сероокиси углерода, сероводорода и диоксида серы на уровне  $10^{-2}\text{--}10^{-7}$  масс. % со стандартным отклонением 7–5%.

## 2. Хемилюминесцентный детектор

В хемилюминесцентных детекторах (ХЛД) регистрируются спектры люминесценции продуктов химической реакции анализируемых веществ с реагентами – озоном [25–32] или атомарным кислородом [33], подаваемыми непрерывно в детектор. Спектры регистрируются с помощью фотоумножителей и счетчиков фотонов; применяются монохроматоры и электронные фильтры шумов [27].

Люминесценцией обладают продукты взаимодействия озона (или атомарного кислорода) с олефинами [28, 33], диоксидом серы [28, 29], оксидом азота. Методика анализа азотсодержащих соединений состоит в проведении их пиролиза с образованием оксида азота, который затем окисляется озоном до возбужденного диоксида азота, дающего спектр люминесценции. Авторы работы [33] считают, что методика с использованием атомарного кислорода селективнее, чем в случае реакций анализируемого вещества с озоном.

Порог чувствительности ХЛД составляет  $\sim 10^{-9}$  г/с, линейный диапазон равен  $10^4$ . Предел детектирования олефинов можно понизить в 200 раз, если добавлять в газ-носитель следовые количества серусуглерода или сероводорода, которые вступают в промежуточные радикальные реакции и облегчают взаимодействие олефинов с озоном [28].

Хемилюминесцентный детектор был применен для определения содержания триметиламина в воздухе [26], нитрозаминов в окружающей среде [27, 30, 31], ненасыщенных углеводородов в воздухе помещений [33], диоксида серы [29] и других веществ в тропосфере и стратосфере. Многие из этих веществ способствуют разрушению слоя озона и образованию смога [32]. При одновременной записи хроматограммы хемилюминесцентным и каким-либо универсальным детектором (например, ПИД) можно провести групповой анализ содержания парафинов и ароматических углеводородов [33].

### 3. Плазменно-эмиссионный детектор

С помощью плазменно-эмиссионных детекторов (ПЭД) регистрируется излучение возбужденных атомов и рекомбинированных двухатомных фрагментов, получающихся в результате распада молекул анализируемых соединений с высокотемпературной гелиевой или аргоновой плазмой [4, 34–43]. Плазма с температурой 4000–10 000 К, состоящая преимущественно из ионизованного газа, образуется либо непосредственно в дуге постоянного тока, либо путем индукционного разогрева газа в электромагнитном поле высокочастотного генератора [36]. Возбуждение атомов и молекул анализируемых веществ может происходить под действием электронного удара, а также при их соударениях с метастабильными атомами аргона или гелия. При этом использование гелия предпочтительнее вследствие того, что он имеет более простой фоновый спектр и более высокий уровень энергии метастабильных атомов.

В настоящее время с помощью ПЭД определяют до 30 элементов в составе органических соединений, в том числе такие трудновозбудимые неметаллы, как С, N, O, F и др. Селективность этого многоэлементного детектора обеспечивается настройкой спектрографа на нужную линию спектра с помощью монохроматора и коррекцией фона [36, 39]. Так, на хроматограмме газолина, снятой при  $\lambda = 279,83$  нм (линия марганца), получен только пик присутствующего в нем трикарбонилциклогексадиенила марганца. Перспективно применение многоканальных ПЭД, особенно для целей элементного анализа, так как молярный сигнал этого детектора пропорционален числу атомов данного элемента в молекуле анализируемого вещества и практически не зависит от типа функциональной группы [36].

Разряд обычно создается в трубке из толстостенного кварцевого капилляра (внутренний диаметр 0,5–1 мм). В нее подаются газ-носитель из колонки и дополнительный поток того же газа (0,05–6 л/мин). Оптимальные соотношения скоростей этих двух потоков и их общая скорость для разных элементов различны [36, 41]. Описаны модели этого детектора, работающие при пониженном и при атмосферном давлении. Последнее выгоднее, в частности, из-за возможности непосредственного аксиального наблюдения за излучением плазмы (а не через стенки разрядной трубки, вносящие дополнительные искажения) [41]. Между колонкой и ПЭД полезно установить вентиль или четырехходовой кран с дополнительным газохроматографическим детектором для сброса растворителя пробы во избежание перегрузки им плазмы [35].

Эти детекторы перспективны для анализа проб, взятых из окружающей среды. Малый внутренний объем детекторов позволяет применять их с капиллярными газохроматографическими колонками [37, 41]. Они были использованы для определения примесей органических соединений свинца, кремния [42, 43], ртути, селена, мышьяка [36], бора [40], фтора [39] в воде, воздухе, почве, а также в различных пищевых

продуктах при содержании их в пробе от 10 до 600 пкг. Селективность определения этих элементов по отношению к углероду варьирует от 70 до 360 000; линейный динамический диапазон работы детектора  $10^2$ – $10^8$ , воспроизводимость результатов при точном поддержании условий работы равна 1–5% [41, 43].

#### 4. Сочетание газовой хроматографии с ИК-спектроскопией

Абсорбционная ИК-спектроскопия в сочетании с газовой хроматографией применяется для качественной идентификации веществ по спектрам поглощения в ИК-области [44]. Для проведения непрерывных анализов используют сочетание газового хроматографа с ИК-спектрометром, в котором осуществляется быстрая развертка спектра. При этом большое распространение получила ИК-спектроскопия с Фурье-преобразованием [1, 45–50], где с помощью ЭВМ запоминаются данные по интенсивности поглощения на разных длинах волн с последующим вычитанием фона. Затем полный спектр или хроматограмма воспроизводятся путем суммирования интенсивностей поглощения анализируемого соединения либо по всему спектру, либо на избранной его части.

Разрешающая способность быстродействующих ИК-спектрометров ниже обычных [49], но возможность быстрого получения сравнительных данных о величинах светопоглощения анализируемых веществ в избранной области спектра делает этот метод весьма селективным. Известно по меньшей мере пять специфических «окон» в ИК-спектре, характерных для пяти классов соединений: так, для алкилпроизводных бензола это область 2930–3000  $\text{см}^{-1}$  [49]; для полиароматических углеводородов—700–900  $\text{см}^{-1}$  [47]. Чувствительность определения и отношение полезного сигнала к шуму значительно возрастают, если хроматограмма воспроизводится по интенсивности поглощения в специфической для данного класса соединений области спектра [47, 49]. Поэтому ИК-спектроскопия с Фурье-преобразованием применима для группового анализа разных соединений в сложных смесях. Имеются сообщения и о проведении количественного анализа этим методом, однако линейный диапазон их работы очень мал (меньше одного порядка). Минимальное определяемое количество пирена в пробе ароматической фракции сырой нефти составило 710 нг [47].

Разрабатываются новые приспособления и соединительные узлы, позволяющие работать даже с малоемкими капиллярными колонками без потери их эффективности [1, 46–48, 50]. Предложенное в работе [47] устройство состоит из позолоченного медного двенадцатигранного приемника, находящегося в откачиваемой ( $\sim 10^{-6}$  мм рт. ст.) и охлаждаемой (до 17К) камере, куда поступают по обогреваемому остеклованному изнутри стальному капилляру вещества из колонки. При вращении приемника фракции веществ поочередно осаждаются на его гранях; спектры поглощения уловленных фракций записываются в момент прохождения соответствующих граней перед объективом спектрометра. Газ-носитель (азот 99,999% чистоты) в этих условиях не вымораживается.

#### 5. Флуориметрический детектор

Действие флуориметрического детектора основано на способности некоторых веществ флуоресцировать при облучении или нагревании [24, 44, 51–54]. Интенсивность флуоресценции измеряется спектрофлуориметром. Так как флуоресцируют очень немногие вещества, то этот метод обладает высокой селективностью и используется в сочетании со всеми видами хроматографии, в том числе и с газовой. Известна, например, методика определения примесей антрацена, хризена и бенз-( $\alpha$ )-пирена в атмосферном воздухе [52]. Селективность этого метода может регулироваться подбором соответствующего источника об-

лучения. Описаны детектирующие устройства для анализа примесей диоксида азота [53] и других веществ [54] в воздухе, основанные на использовании их длинноволновой флуоресценции, индуцируемой лазерным облучением. Предел обнаружения диоксида азота составил  $6 \cdot 10^{-5}\%$  (без применения предварительного концентрирования). Путем предварительного вымораживания примеси диоксида азота удалось понизить предел обнаружения до  $2 \cdot 10^{-6}\%$  (при этом не использовалось предварительное газохроматографическое разделение). Определяемый минимум серосодержащих газов составляет 100 нг [24].

## 6. Атомно-абсорбционный детектор

Метод атомно-абсорбционной спектроскопии, разработанный первоначально для анализа металлов в неорганических объектах [55], стал в последнее время все чаще применяться при анализе металлоорганических соединений в сочетании с газовой хроматографией [56–61]. В пламени (или в нагретой графитовой кювете) происходит диссоциация молекул анализуемых веществ до атомов и поглощение ими света от стандартного источника. В качестве источника света обычно применяются специальные лампы, в которых катод изготовлен из того же металла, примесь которого определяют. Использование источников света с линейчатым спектром испускания, ширина линий в котором меньше, чем ширина линий возбуждаемого спектра ( $\sim 10^{-2}$  нм), делает этот метод исключительно селективным; применение монохроматора (спектрофотометра) необходимо для увеличения отношения сигнала к шуму [55]. Спектры поглощения большинства элементов, получаемые в атомно-абсорбционном спектрометре, отличаются исключительной простотой, так как они содержат лишь резонансные линии, соответствующие абсорбционным переходам с основных уровней.

Атомно-абсорбционный детектор был применен при газохроматографическом анализе органического карбонила марганца в пробах воздуха [56], тетраалкилсвинца [58], хелатов металлов (хрома, железа, меди и кобальта [59]), металлоганических соединений галлия, индия [57], олова [60], свинца [61].

Минимальное определяемое количество вещества в расчете на металл находится в пределах нескольких нанограммов в пробе и может быть увеличено за счет предварительного концентрирования [61]. Необходимые меры предосторожности в основном связаны с особенностями работы с металлоганическими соединениями.

## III. ИОНИЗАЦИОННЫЕ ДЕТЕКТОРЫ

### 1. Фотоионизационный детектор

За последние годы в литературе появилось большое число работ, посвященных изучению и применению фотоионизационных детекторов (ФИД) в газовой хроматографии [1, 2, 4, 62–76]. Этот детектор известен давно [4, 62], но конструктивно был недостаточно удобен. В новом исполнении он оказался легко приспособляемым к газохроматографической системе, в том числе и к портативному газовому хроматографу, и обещает стать одним из стандартных детекторов для газовой хроматографии [65].

Принцип действия ФИД состоит в ионизации молекул анализируемых веществ под действием УФ-излучения и регистрации полученного ионного тока. В качестве источников УФ-излучения были испытаны гелиевая (20,2 эВ) и аргоновая (11,7 эВ) разрядные лампы без окошка [63], водородные лампы с различными окошками, пропускающими кванты с энергией 9,5; 10,2 и 11,7 эВ [64, 65, 75] и лазер на красителях [71]. Применение разрядных ламп без окошек имело тот недостаток, что нужно было поддерживать вакуум на выходе из хроматографической колонки. Наибольшее распространение получила водородная лам-

па (10,2 эВ) с окошком из  $MgF_2$ , встроенная внутрь ионизационной камеры детектора.

В отличие от пламенно-ионизационного детектора, который является деструктивным и требует использования трех газов (водорода, воздуха и инертного газа-носителя), ФИД не является деструктивным, так как ионы рекомбинируют на катоде и выдываются из детектора; для ФИД требуется лишь один газ-носитель [65, 72], лучше всего аргон или гелий [69].

Показано, что ФИД — концентрационный детектор; с ростом скорости потока газа-носителя площади пиков резко уменьшаются (почти по экспоненте [62]); оптимальными являются скорости ниже 10 мл/мин, и с этой точки зрения перспективно применение ФИД совместно с капиллярными колонками, особенно при использовании в качестве источника излучения лазеров, позволяющих значительно сократить объем детектора [71]. Внутренний объем ФИД с водородной лампой может быть доведен до  $\sim 50$  мкл [72–74]. Эффективность системы, состоящей из капиллярной колонки с таким ФИД, всего на 10% ниже эффективности подобной системы с ПИД. По основным характеристикам (величине линейного диапазона, уровню шумов, току покоя, чувствительности) он сравним с ПИД, а по чувствительности по отношению к ароматическим углеводородам превосходит его [63, 72].

Под действием УФ-излучения в фотоионизационном детекторе протекают фотохимические реакции, важнейшими из которых в формировании сигнала этого детектора можно считать следующие [77–82].

1. Первичное фотопревращение — поглощение кванта энергии и переход молекул в возбужденное состояние.

2. Вторичные реакции возбужденных молекул: а) интерконверсия и образование триплетов; б) фотоионизация (отщепление электрона и образование ионной пары); в) фотораспад (фотолиз на радикалы или на ионы); г) фотосенсибилизация (распад на радикалы или на ионы невозбужденных молекул в результате столкновения с возбужденными молекулами-сенсибилизаторами); д) двухфотонный распад или ионизация; е) фотоприсоединение (фотооксидирование, фотогидролиз).

Вероятность протекания и скорость той или иной реакции определяются энергией фотонов источника возбуждения, строением и свойствами анализируемых веществ, а также условиями в реакторе (давлением, концентрацией вещества, температурой, наличием посторонних веществ, скоростью потока и др.). Если энергия возбуждающих фотонов превосходит потенциал ионизации анализируемого вещества, наиболее вероятна реакция фотоионизации и можно утверждать, что это вещество можно будет детектировать. В тех случаях, когда потенциал ионизации вещества ниже энергии квантов, оно все же может быть определено, хотя и с меньшей чувствительностью, за счет протекания других реакций, например, (г) и (д), вероятность которых зависит от таких характеристик молекул вещества, как разности между энергиями синглетных (или триплетных) возбужденных уровней и энергией основного синглетного уровня и времена жизни возможных триплетных возбужденных состояний. В таблице в качестве примера приведены значения первого адиабатического потенциала ионизации и характеристики возбужденных состояний молекул некоторых веществ. Более обширные данные можно найти в справочной литературе [83–85], а также в работе [86], в которой получены потенциалы ионизации для 500 органических веществ.

Детектор, в котором лампа дает излучение с энергией кванта  $h\nu=20,2$  эВ, практически универсален и применим для анализа как инертных газов, так и всех органических веществ. Детектор с лампой, для которой  $h\nu=11,7$  эВ, проявляет уже некоторую селективность: он не чувствует простых газов и дает сигнал от ароматических углеводородов на  $\sim 30\%$  более интенсивный, чем от алканов с тем же числом атомов углерода [63]. Более высокой селективностью обладают детекторы с лампами  $h\nu=10,2$  эВ и  $h\nu=9,5$  эВ. Детектор с лампой

Значения первого адиабатического потенциала ионизации (ПИ), энергий возбужденных синглетного ( $E^S$ ) и триплетного ( $E^T$ ) уровней по сравнению с энергией основного синглетного уровня и временем жизни триплетов ( $\tau$ ) некоторых веществ [77, 83—85, 87—89]

Вещество	ПИ, эВ	$E^T$ , эВ	$\tau$ , с	$E^S$ , эВ
Метан	12,99	—	—	—
Этан	11,65	—	—	9,15*
<i>n</i> -Бутан	10,63	—	—	—
<i>n</i> -Пентан	10,35	—	—	—
<i>n</i> -Гексан	10,17	—	—	—
Этилен	10,516	—	—	7,6*
1-Бутен	9,57	—	—	—
Метанол	10,85	—	—	6,9*
Этанол	10,48	—	—	6,7
Ацетон	9,69	3,38	$10^{-3}$	3,64
Ацетонитрил	12,21	—	—	7,3*
Бензол	9,25	3,64	7	—
Фенол	8,50	3,53	—	—
Дифенил	8,27	2,82	3,1	4,1
Нафталин	—	2,64	2,3	3,9
Четыреххлористый углерод	11,47	—	—	—
Вода	12,59	4,76; 9,43	—	7,4
Кислород	12,06	0,98**	0,05**	3—4*
Азот	12,56	—	—	—
Диоксид азота	12,3	—	—	—
Диоксид углерода	13,79	—	—	—
Диоксид серы	12,34	—	—	—

\* Для этих веществ значения  $E^S$  оценены нами на основании величин  $\lambda_{\text{max}}$  для наиболее интенсивной полосы поглощения в УФ-области [83—85].

\*\* Указаны энергия низшего возбужденного синглетного состояния (так как основным состоянием является триплетное) и время его жизни.

$h\nu=10,2$  эВ нечувствителен к простым газам и алканам состава  $C_1-C_4$ . Насыщенные углеводороды  $C_5$  и выше дают сигнал, но чувствительность детектора по отношению к ним ниже, чем по отношению к непредельным и ароматическим углеводородам. Такое поведение детектора объясняется высокой эффективностью ионизации (т. е. квантовым выходом фотопреакции) соединений с  $\pi$ -связью, электроны которой локализованы в значительно большей степени по сравнению с электронами подвижной  $\sigma$ -связи [63].

Относительная молярная чувствительность наиболее распространенного ФИД ( $h\nu=10,2$  эВ) для *n*-алканов (стандарт — бензол) возрастает с ростом числа атомов углерода, а для полиароматических соединений — с ростом числа бензольных колец. Для циклических соединений и изопарафинов она выше, чем для неразветвленных. В общем при одном и том же числе атомов углерода относительная молярная чувствительность изменяется в ряду *n*-алканы < 1-спирты  $\leqslant$  эфиры < <альдегиды < кетоны. В случае замещенных бензолов электроноакцепторные заместители уменьшают чувствительность определения, а электронодонорные — увеличивают ее [68, 69].

Тот факт, что относительная молярная чувствительность ФИД в большей степени возрастает с ростом в молекуле углеводорода числа  $\pi$ -связей, особенно сопряженных, а не с ростом числа углеродных атомов, использован в ряде работ для групповой идентификации алканов, олефинов и ароматических углеводородов в смесях [63, 70], а также фенолов в выхлопных автомобильных газах [76]. Вещество на выходе из хроматографа регистрируется одновременно двумя детекторами — ФИД и универсальным ПИД, и сравниваются их сигналы. В работе [70] предложено уравнение, связывающее отношение величин нормированных сигналов этих двух детекторов с числом атомов углерода в молекуле вещества, потенциалом его ионизации, числом ионизируемых электронов в молекуле и энергией фотонов. При этом экспериментальные данные почти всегда достаточно хорошо согласуются с расчетными.

Предложен также фотоионизационный детектор со сменными лампами, дающими излучение с энергией кванта 9,5 эВ, 10,2 эВ и 11,7 эВ, причем лампа с  $h\nu=11,7$  эВ может выполнять роль ПИД [75]. Смена ламп не приводит к нарушениям сочленений выхода из колонки с детектором, что особенно важно при работе с хрупкими стеклянными капиллярными колонками. Отношение величин нормированных сигналов, полученных с лампами с  $h\nu=9,5$  эВ и 10,2 эВ, к сигналам с лампой с  $h\nu=11,7$  эВ, было использовано для идентификации алканов, ароматических и полиароматических углеводородов в сложных смесях нефтяного происхождения на уровне нанограммовых количеств. Авторы [75] подчеркивают более высокую селективность ФИД с лампой с  $h\nu=9,5$  эВ к полиароматическим углеводородам.

Изменение чувствительности анализа ароматических и алифатических пестицидов при переходе от лампы с  $h\nu=9,5$  эВ к лампе с  $h\nu=10,2$  эВ также было использовано для их групповой идентификации в сложных смесях [64].

Применение в качестве источника излучения импульсного лазера, излучающего в интервале длин волн 270–335 нм, что обеспечивает двухфотонную ионизацию веществ, склонных к образованию триплетов (в частности, производных нафтилина), позволило избирательно детектировать такие соединения [71]. Суммарная энергия двух фотонов в указанном интервале длин волн составляет 7,4–9,2 эВ. С помощью настройки лазера на определенную длину волны удавалось получать на хроматограммах пик только одного вещества; определяемый минимум составил 10 пкг. Такие хроматограммы показаны на рис. 1.

Выбор растворителя для анализируемых проб имеет большое значение при работе с ФИД, особенно в случае определения микропримесей с применением предварительных концентрирования и экстракции. Основным требованием к растворителю является его прозрачность в области длин волн, соответствующих применяемой лампе, — условие, которое выполняется для веществ с высокими значениями потенциалов ионизации и высокими уровнями энергии возбужденных состояний. Так, ацетон, гексан, ароматические углеводороды не могут быть использованы в качестве растворителей при работе на ФИД с  $h\nu=10,2$  эВ, так как они дают слишком высокий фоновый ток. Только четыреххлористый углерод оказался пригодным при анализе хлорбензолов в воздухе, крови и моче человека с применением этого ФИД [67]. Авторы работы [63], работавшие также с ФИД с  $h\nu=10,2$  эВ, проводили экстракцию, сконцентрированных на активированном угле пестицидов, ацетонитрилом и спектрально чистым метанолом. Ацетон был применен как растворитель проб при работе с лазерным источником (3,7–4,6 эВ), хотя он давал пик, обусловленный возможной многофотонной ионизацией [71].

В цитированных работах не обсуждается вопрос о поведении воды в ФИД. Вопрос этот требует специального исследования, так как чувствительность газохроматографических детекторов к воде является очень важной характеристикой при анализе водных растворов, проб загрязненного воздуха, воды и других объектов окружающей среды. Потенциал воды выше энергии квантов применяемых в ФИД водородных ламп (см. таблицу), поэтому прямая ионизация ее молекул мало вероятна. Однако имеются данные о значительном поглощении воды в УФ-области в интервалах 186–143 нм (6,67–8,67 эВ) и 143–124 нм (8,67–10,00 эВ) и о существовании целого ряда возбужденных синглетных и триплетных состояний ее молекулы [87–89]. Возбужденные молекулы воды могут сенсибилизировать ионизацию других веществ, элюирующихся вместе с нею из газохроматографической колонки. Многие из возбужденных состояний молекулы воды являются диссоциативными и сопровождаются ее распадом на химически активные радикалы OH, H и O, которые могут вступать в реакции с молекулами других веществ, образуя ионы. Образование заряженных и незаряженных фрагментов молекулы воды возможно также в результате захвата ею

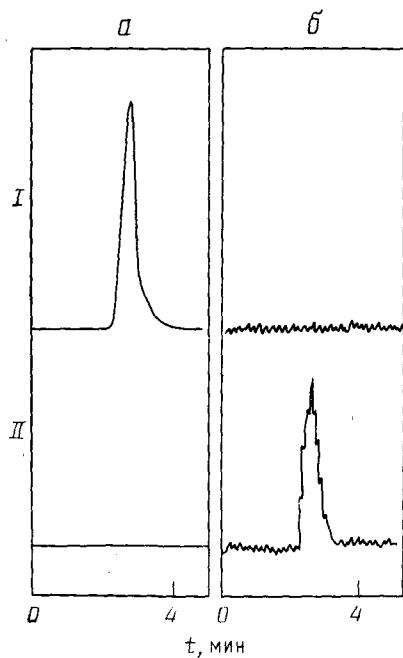


Рис. 1

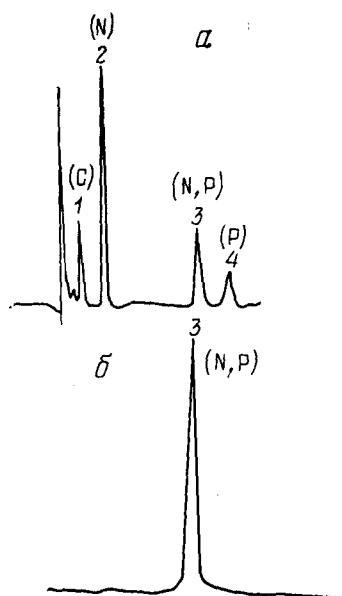


Рис. 3

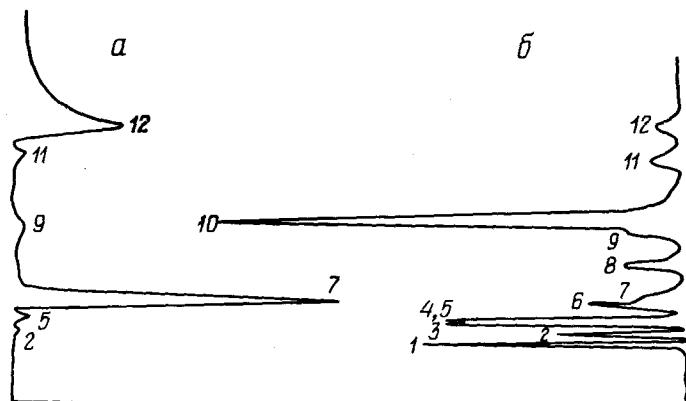


Рис. 2

Рис. 1. Хроматограммы антрацена (I) и фенантрена (II), полученные при помощи ФИД с настраиваемой селективностью при длинах волн лазерного источника 310,0 (а) и 285,0 нм (б). Колонка 1,3 м×3 мм с 3% OV-17 на хромосорбе W 80—100 меш; скорость газа-носителя (argon+метан в соотношении 90:10) равна 20 мл/мин [71]

Рис. 2. Хроматограммы смеси органических веществ, полученные с ПвИД (а) и ПИД (б) на колонке с ПЕГ-1000 при 100° С; температура эмиттера 370° С, скорость воздуха через ПвИД 75 мл/мин. Поток газа-носителя (гелия) из колонки, равный 30 мл/мин, делился в отношении 3:7 соответственно для ПвИД и ПИД; пики на хроматограммах: 1 — диэтиловый эфир, 2 — *n*-пропиламин, 3 — метилэтилкетон, 4 — бензол, 5 — *n*-пропилюбутыламин, 6 — изобутилацетат, 7 — дипропил-*n*-бутиламин, 8 — дизобутилсульфид, 9 — пиридин, 10 — хлорбензол, 11 — морфолин, 12 — метил-*n*-октиламин; шкала усилителя  $1,9 \cdot 10^{-8}$  А (а) и  $10^{-10}$  А (б) [95]

Рис. 3. Сравнение хроматограмм смеси, содержащей 4000 нг/мкл гептадекана (1), 2 нг/мкл азобензола (2), 2 нг/мкл метилпаратиона (3) и 4 нг/мкл малатиона (4) в изооктане, полученных при помощи ТИД с низкой (а) и с высокой (б) концентрацией цезия на поверхности термоэлектрода в атмосфере водорода с воздухом (а) и азота (б); шкала усилителя  $128 \cdot 10^{-12}$  (а) и  $16 \cdot 10^{-11}$  А (б) [98]

электронов, присутствующих внутри ФИД. Все это может стать причиной изменения чувствительности ФИД и увеличения его фонового сигнала в момент выхода пика воды. Другим существенным обстоятельством может оказаться негативное воздействие паров воды на окошки ламп, особенно при повышенных температурах.

## 2. Поверхностно-ионизационный детектор

В основе работы высокоселективного поверхностно-ионизационного детектора (ПвИД), впервые разработанного у нас в стране [4, 91], лежит явление ионизации молекул в процессе их термической десорбции с поверхности.

Известно, что при адсорбции органических веществ на поверхности многих металлов имеет место как обратимая (полислойная) адсорбция, так и необратимая адсорбция (хемосорбция). При высоких температурах роль обратимой адсорбции незначительна, в то время как хемосорбция возрастает с ростом температуры и увеличением удельной поверхности металла [92]. Процесс десорбции хемосорбированных молекул часто завершается их деструкцией, причем зарядовое состояние удаляющейся частицы определяется характером распределения заряда между адсорбированной молекулой и поверхностью твердого тела. Для большинства веществ более характерно образование положительных ионов [91].

В качестве наиболее эффективных термоэмиттеров для ионов органических соединений оказались окисленные вольфрам, молибден, никель, нихром и неокисленные вольфрам, молибден, никель, рений, иридий. С помощью масс-спектрометрии были изучены способность к поверхностной ионизации у веществ разных классов и закономерности образования ионов; найдено, что при температурах 340–375° С легко ионизируются амины, гидразины и их различные производные; в меньшей степени ионизируются фосфины, арсины и некоторые кислородсодержащие соединения (фенолы, органические кислоты, бензоилсодержащие вещества) [91, 93].

В отличие от многих других селективных детекторов ПвИД селективен по отношению не к гетероатому, а к характеру функциональной группы у гетероатома [94]. На этом основании методика функционального газохроматографического анализа азотсодержащих соединений, которая состоит в определении отношения высот пиков каждого вещества при одновременной записи хроматограммы от двух параллельных детекторов: ПвИД и ПИД. Как установили авторы работ [95, 96] на примере 23 исследованных аминов, это отношение для первичных аминов колеблется от 4 до 12, для вторичных аминов – от 30 до ~300, а для третичных аминов – от 700 до 6000. Существование такой явно выраженной зависимости отношения сигналов этих детекторов от типа аминогруппы позволило указанным авторам рекомендовать данный метод для идентификации аминов. Возможны, конечно, случаи, когда значения этого отношения близки для аминов из разных групп, но такие вещества, как правило, имеют резко различающиеся характеристики газохроматографического удерживания, что также учитывается при идентификации. Селективность ПвИД к аминам иллюстрирует рис. 2. Авторы работ [95, 96] установили, что ПвИД регистрирует также амиды карбоновых кислот, хотя и с меньшей чувствительностью, чем соответствующие амины. Минимальный детектируемый уровень равен  $\sim 5 \cdot 10^{-15}$  г/с (по триэтиламину); линейный диапазон  $\sim 10^4$ – $10^8$ . Селективность по отношению к углеводородам составляет  $\sim 10^5$ – $10^8$  [91].

Высокая чувствительность и селективность ПвИД позволяют рекомендовать его для анализа примесей различных соединений с гетероатомами Va подгруппы в воздухе и в других объектах окружающей среды. В общем случае он может быть использован для анализа тех веществ, которые можно предварительно превратить в амины [91].

### 3. Термоионный детектор

Термоионный детектор (ТИД) возник на базе пламенно-ионизационного и известен как селективный детектор на фосфор-, азот-, и галогенсодержащие соединения [1–4, 23, 44]. Его действие основано на резком возрастании скорости процесса ионизации указанных веществ в присутствии паров щелочных металлов, отчего его иногда называют «щелочным» ПИД. Соль щелочного металла употребляется в виде нанесенного слоя либо в виде бусинки или покрытия из сплава соли с кварцем или керамикой на подходящем держателе, которые нагреваются от пламени горелки или электрическим путем; эта соль может быть также внесена в пламя в виде аэрозоля [97].

Используются однопламенные и двухпламенные ТИД. В последнем нижняя часть, работающая как обычный ПИД, отделена от верхней части сеткой, покрытой солью щелочного металла. Продукты горения и ионизации из нижней ячейки после рекомбинации поступают вместе с парами щелочного металла в зону пламени верхней горелки, где происходит специфическая ионизация молекул и фрагментов с атомами азота, фосфора и галогенов. Сравнение хроматограмм, полученных одновременно от верхней и нижней ячеек, позволяет выявить наличие в анализируемых смесях таких веществ [3, 4].

Механизм процесса ионизации при термоионном детектировании сложен и пока не исследован полностью. В зависимости от конструктивных особенностей и условий работы детектора ионизация может протекать преимущественно либо в паровой фазе в результате столкновений молекул анализируемых веществ или их фрагментов с атомами щелочного металла, либо на поверхности активатора, содержащего этот металл. В последнем случае наиболее важное значение приобретают работа выхода электрона и температура поверхности активатора, а также состав газовой среды [98].

Механизм поверхностной ионизации реализован в новых моделях ТИД [98–102]. В двухпламенном ТИД авторов работ [99, 100] образование ионов происходит на термокатоде, изготовленном из платины, никеля или нержавеющей стали (катод не содержит добавок щелочного металла, и его нагрев осуществляется пламенем верхней горелки). Оптимальная температура катода устанавливается путем исследования зависимости чувствительности детектора от скорости подачи водорода и воздуха в верхней и нижней горелках. Двухпламенный ТИД на 2–3 порядка чувствительнее по сравнению с обычным ТИД. Чувствительность по ацетонитрилу и хлористому метилену составляет  $8 \cdot 10^{-10}$  г/с при линейном диапазоне  $10^3$  и селективности по отношению к углеводородам  $10^4$ . Отмечается простота конструкции этого детектора и стабильность его работы, возможность использования в серийном хроматографе (в частности, в хроматографе Цвет-104).

Петтерсон и соавт. [1, 98, 102] предложили вариант беспламенного ТИД, который работает при низких концентрациях водорода, недостаточных для поддержания пламени, или в атмосфере инертного газа (азота). Термокатод, нагреваемый электрическим током, выполнен в виде стержня с керамическим покрытием, содержащим соединения цезия; он окружен цилиндрическим коллектором ионов. В зависимости от содержания щелочного металла на поверхности термоэлектрода, его температуры и состава окружающего газа этот ТИД проявляет избирательную чувствительность к азот- и фосфорсодержащим соединениям (рис. 3). При температуре 600–800°С селективность не наблюдается; по-видимому, в этих условиях источник становится достаточно горячим, чтобы началось образование химически активных радикалов гидроксила, водорода и кислорода, которые могут вступать в ионные реакции на поверхности и способствовать ионизации многих веществ. Беспламенный ТИД был применен для идентификации таких загрязнителей окружающей среды, как паратион (тиофос), метилпаратион, малатион, нитрофенолы, нитроглицерин и другие нитросоединения. Минимальное

детектируемое количество азот- и фосфорсодержащих соединений составляет  $10^{-14}$ – $10^{-13}$  г/с в расчете на гетероатом при селективности по отношению к углеводородам  $10^6$ ; линейный диапазон  $10^4$ – $10^5$  [98].

В [102] предложены аппаратура и способ регулирования чувствительности ТИД по отношению к веществам разных классов при помощи потенциала смещения, прилагаемого к активатору с щелочным металлом. Величина приложенного напряжения определяет знак образующихся ионов, которые собираются коллектором (вторым электродом служит сопло горелки; активатор помещен между горелкой и коллектором ионов). Приведены зависимости величины сигнала ТИД от потенциала смещения для соединений азота, серы, фосфора, иода. При определенных значениях потенциала смещения, характерных для каждого гетероатома, можно убирать сигналы соответствующих веществ с хроматограммы и проводить таким образом идентификацию этих веществ. Имеется возможность одновременной записи хроматограммы с потенциалом смещения и без него.

Высокая селективность и чувствительность ТИД, относительная простота его эксплуатации способствуют широкому применению этого детектора в анализе микропримесей многих вредных веществ в природных объектах. Описаны методика анализа азотсодержащих соединений и аммиака [103], симметричных триазинов [104], нитрозаминов [105], производных тиокарбаминовой кислоты [106].

Чувствительность ТИД по отношению к воде исследована в работе [99]; показано, что хотя сама вода не дает сигнала, она снижает чувствительность определения других веществ. В частности, величина сигнала двухпламенного ТИД от ацетонитрила при анализе водных растворов была в два раза ниже, чем при анализе спиртовых растворов. Авторы [99] объясняют это снижением температуры электрода поверхностью ионизации.

#### 4. Детектор электропроводности

В основе действия детектора электропроводности (ДЭП) лежат процессы разложения анализируемых веществ с образованием ионогенных продуктов; затем происходит поглощение и диссоциация этих продуктов в потоке воды или другого растворителя, причем непрерывно изменяется электропроводность получающегося раствора [1, 4, 107]. Разложение веществ может быть проведено в окислительной среде (при нагревании в кислороде или воздухе, пропускании над раскаленным оксидом меди и т. д.) или при нагревании в потоке водорода в присутствии катализатора. Органические вещества, содержащие атомы серы, галогена и азота, в окислительном варианте дают смесь  $\text{CO} + \text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2 + \text{SO}_3$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{HX}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , а в восстановительном  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{CH}_4$  и  $\text{H}_2\text{O}$  [108, 110].

Если созданы условия для растворения диоксида углерода (окислительный вариант), то ДЭП работает как универсальный детектор. В этом случае сигнал пропорционален числу углеродных атомов в молекуле анализируемого вещества. Такой детектор особенно удобен при хроматографии в потоке водяного пара [109]. Можно создать такие условия, когда в измерительную часть детектора будет приходить только один из перечисленных выше продуктов, и тогда ДЭП становится исключительно селективным. Работы последних лет посвящены в основном усовершенствованию селективного варианта этого детектора [1, 111–115].

Выпускаемые промышленностью детекторы Холла (серии 700 фирмы «Тракор») отличаются высокой чувствительностью и малым внутренним объемом, что позволяет их использовать в сочетании с капиллярными газохроматографическими колонками и в паре с другим детектором, например ПИД [1, 114, 115]. Преимуществом последней модели (700A) перед предыдущим является возможность настройки на селективное детектирование любого из следующих классов веществ:

галоген-, серо-, азотсодержащие соединения, углеводороды, нитрозамины [115].

Основными частями ДЭП являются реактор с печью для превращения анализируемых веществ в детектируемые соединения, абсорбер, в котором осуществляется контакт реакционных газов с растворителем (деонизированной водой, спиртом или подходящей смесью), сепаратор для отделения раствора от нерастворимых газов, ячейка для измерения электропроводности, система циркуляции и регенерации растворителя и электронные блоки для контроля за температурой печи реактора и для измерения электропроводности раствора в ячейке. Реактором в модели 700А [112] служит капилляр из никеля, который одновременно является катализатором; может быть использован также капилляр из кварца. Между реактором и измерительной ячейкой располагается скруббер для извлечения из смеси продуктов разложения мешающих компонентов. Использование биполярного импульсного напряжения, прилагаемого к электродам в модели 700А (продолжительность импульсов в 10 раз меньше промежутков между ними), позволяет избежать таких нежелательных явлений при измерении электропроводности, как поляризация электронов, емкостный эффект и нагрев ячейки.

Величина сигнала ДЭП определяется в первую очередь концентрацией регистрируемого продукта в ячейке, константой диссоциации его в растворителе и эквивалентной ионной проводимостью, обусловленной катионами и анионами. Селективность действия достигается правильным выбором химической реакции разложения и условий абсорбции, при которых нужный продукт хорошо растворим и легко диссоциирует на ионы, а побочные вещества либо не растворяются в используемом растворителе, либо не ионизируются в нем [1].

При анализе серосодержащих соединений оптимальными условиями являются сжигание вещества в кислороде или воздухе при 800°С в никелевой реакционной трубке и применение в качестве электролита чистого метанола [112, 114, 115]. Хлористый водород, который может получиться от хлорсодержащих примесей, удаляется в скруббере действием серебра; оксиды углерода малорастворимы в спирте, количество их также ограничивается путем сброса избытка растворителя перед входом в реактор. Выходы растворимых оксидов азота (от возможных примесей азотсодержащих соединений) в указанных условиях пиролиза незначительны.

В случае детектирования азотсодержащих соединений оптимальным является восстановительный вариант, причем при разложении в никелевом реакторе фиксируются все азотсодержащие соединения, а при использовании кварцевой или золотой реакционной трубки могут быть определены селективно лишь нитрозосоединения [1]. Электролитом в абсорбере служит смесь воды с *n*-пропанолом (1:1). Хлористый водород и сероводород, получающиеся от хлор- и серосодержащих примесей, удаляются в скруббере действием какого-либо основания; метан имеет слишком низкую константу ионизации и сигнала не дает.

При анализе галогенсодержащих соединений с помощью ДЭП как в окислительном, так и в восстановительном режимах образуется галогенводородная кислота, однако восстановление в кварцевой трубке при 800–900°С дает более благоприятный состав побочных продуктов, не требующий использования скруббера [1].

Молярный сигнал ДЭП прямо пропорционален числу соответствующих гетероатомов в молекуле анализируемого вещества, поэтому ДЭП особенно чувствителен к полисернистым, полигалогенидным и подобным соединениям. Предел детектирования для N-содержащих соединений равен  $(2-4) \cdot 10^{-12}$  г/с, для S-содержащих соединений  $2 \cdot 10^{-12}$  г/с, для Cl-содержащих соединений  $5 \cdot 10^{-13}$  г/с в расчете на гетероатом; линейный диапазон для N- и S-содержащих соединений составляет  $10^6$ ; для Cl-содержащих соединений  $10^5-10^6$ . Селективность относительно углеводородов составляет  $10^5-10^6$  [1].

Успешно применяли ДЭП при газохроматографическом анализе сероводорода и диоксида серы в воздухе [108, 112] и природном газе [1], азот- и серосодержащих соединений в нефтепродуктах [114], нитрозаминов, богатых серой пестицидов (малатиона, паратиона, тритиона и др.), полихлорированных бифенилов и других хлорированных инсектицидов в природных объектах при содержании их в пробе на уровне нескольких нанограммов и ниже [1, 112, 115].

## 5. Детекторы, основанные на захвате электрона

Группу селективных газохроматографических детекторов: электроно-захватный, аэрозольно-ионизационный, плазменно хроматографический и масс-спектрометрический с химической ионизацией — объединяет сходство лежащих в основе их действия процессов ионизации, главным из которых является захват тепловых электронов молекулами анализируемых веществ. В первых двух детекторах полезным сигналом является изменение концентрации электронов в измерительной ячейке в момент прохождения анализируемого вещества, в двух других исследуются состав и свойства образующихся ионов. При этом плазменный хроматограф регистрирует спектры подвижности ионов, а масс-спектрометр с химической ионизацией анализирует состав положительных или отрицательных ионов.

Источником электронов в рассматриваемых детекторах чаще всего служит  $\beta$ -излучение радиоактивных элементов (например, трития,  $^{63}\text{Ni}$ ). Энергия электронов  $\beta$ -лучей, равная 17,6 кэВ для трития и 67 кэВ для  $^{63}\text{Ni}$ , слишком велика по сравнению с той, которая требуется для осуществления механизма электронного захвата; чтобы ее снизить, используют продувку ионизационной камеры подходящим газом-носителем, обладающим повышенным сродством к электрону и высоким значением потенциала ионизации; в качестве такого газа применяют азот, благородные газы (аргон, гелий) с добавкой 5–10% метана и другие газы и смеси. В результате упругих и неупругих столкновений с атомами и молекулами газа-носителя, находящегося при атмосферном давлении, электроны  $\beta$ -излучения расходуют избыточную энергию, пока их энергия не станет подходящей для протекания реакций с образованием ионных пар: положительных ионов из молекул (атомов) газа-носителя и электронов низких энергий (0–10 эВ).

Параллельно могут протекать и другие реакции между электронами, ионами и нейтральными частицами (добавками к газу-носителю, примесями и пр.). С помощью подбора газа-носителя, его давления, величины и характера напряжения на электродах, температуры, скорости и направления продувочного газа, конструкции ионизационной камеры добиваются нужного распределения электронов по энергиям в этих детекторах и создания условий для протекания тех или иных реакций ионизации.

## 6. Электроно-захватный детектор

Принцип работы и практика использования электроно-захватного детектора (ЭЗД) — самого распространенного среди селективных газохроматографических детекторов — подробно рассмотрены во многих статьях, монографиях и обзорах [1–3, 44, 110, 116–128]. Работы последних лет направлены на углубленное исследование механизма протекающих в ЭЗД реакций и формирования сигнала, поиски путей увеличения селективности, чувствительности, расширения линейного диапазона, уменьшения его объема, оптимизации конструкции и режимов работы.

В основу теории ЭЗД, развитой в работах [1, 118, 119], положена идея реактора идеального смешения; при этом принимается, что ток детектора обусловлен только электронами; последние могут расходоваться на процессы захвата молекулами анализируемых веществ и

рекомбинации положительных ионов, а также теряться за счет стеночного эффекта и продувки.

По данным авторов работы [117], на величину измеряемого тока помимо плотности электронов большое влияние оказывает поле отрицательных ионов, которые локализуются вблизи катода под действием встречного потока продувочного газа.

Новые данные о составе ионов и их поведении внутри ЭЗД, полученные с помощью масс-спектрометрического детектора с химической ионизацией (МСХИ) [122, 129], плазменной хроматографии (ПХ) [130, 131] и системы двух последовательно соединенных ЭЗД, работающих в разных режимах питания [126], больше согласуются с полевой теорией электроно-захватного детектирования. В частности, возникло представление о существовании в детекторе зоны централизованного размещения, электронов; в режиме импульсного питания эта зона расширяется с увеличением промежутка времени между импульсами, а во время импульса все электроны покидают ячейку. В некоторых случаях удалось оценить вклады пространственного заряда отрицательных ионов [126] и тока, создаваемого селективной миграцией положительных ионов [128], в регистрируемый сигнал ЭЗД.

Молярный сигнал ЭЗД растет с увеличением в молекуле анализируемого вещества числа атомов или функциональных групп, обладающих сродством к электрону, причем, начиная с некоторого их количества, наблюдается синергический эффект. Это обстоятельство, а также подверженность относительной чувствительности влиянию различных факторов, таких, как наличие примесей в газе-носителе, напряженность электрического поля, температура детектора и т. п., затрудняют теоретический расчет относительных коэффициентов молярной чувствительности, что приводит к необходимости калибровки детектора в каждом конкретном случае, хотя существует целый ряд корреляций [121, 132, 133].

Исследование влияния примеси кислорода в газе-носителе на чувствительность ЭЗД по отношению к различным хлорированным углеводородам показало, что добавка кислорода к газу-носителю в количестве 0–3,5% приводит к резкому увеличению интенсивности сигнала монохлоралканов [134], в то время как сигнал от полихлорированных углеводородов меняется слабо. Увеличение чувствительности в присутствии кислорода обнаружено также для дихлорметана [136], диоксида углерода [135], полициклических ароматических и родственных углеводородов [137, 138], причем разница в величине сигналов, полученных в присутствии и в отсутствие кислорода, может быть использована, например, для качественной идентификации структурных изомеров полициклических ароматических углеводородов в воздухе [138]. Сенсибилизация ЭЗД наблюдается и при добавлении к газу-носителю  $N_2O$  [139–142]. Авторы объясняют это вступлением  $O_2$  и  $N_2O$  в обратимые реакции с медленными электронами, приводящие к образованию отрицательных ионов  $O_2^-$ ,  $O^-$ ,  $NO^-$  и т. п., и если вещество способно реагировать с этими частицами с образованием стабильных вторичных отрицательных ионов, то появление его в детекторе приведет к фактическому снижению концентрации электронов, т. е. к появлению сигнала.

Получение сигнала ЭЗД от нормальных насыщенных углеводородов может быть достигнуто путем значительного увеличения напряженности электрического поля за счет повышения напряжения на электродах при использовании в качестве газа-носителя аргона высокой частоты. С ростом кинетической энергии электронов меняется механизм ионизации (использование эффекта Пеннинга) [143]. Эти приемы снижают избирательность ЭЗД в общем смысле, но могут быть полезны при решении частных задач, например для определения индексов Ковача [139, 143]. Обычно же для определения индексов удерживания при работе с ЭЗД в качестве стандартов используется какой-нибудь гомологический ряд электроноакцепторных веществ, например эфиры трихлоруксусной

кислоты [144], *n*-бромалканы [145]; последние рекомендованы также для стандартизации сигнала ЭЗД при количественном анализе.

Для увеличения чувствительности ЭЗД широко применяется введение в молекулу определяемого вещества электроноакцепторных заместителей [1, 146]. Например, замена атома хлора в молекуле хлористого метила на атом иода приводит к возрастанию сигнала в  $10^4$  раз с пределом детектирования иодистого метила  $3,1 \cdot 10^{-14}$  г; предел детектирования в случае  $N,N'$ -дипентафторбензоилпентафторанилина составил  $1,6 \cdot 10^{-19}$  моля ( $\sim 10^{-16}$  г) [147]. Однако введение электрофоров не должно приводить к значительному снижению летучести вещества, затрудняющему его анализ.

В качестве примеров применения газовой хроматографии с ЭЗД можно привести определение микропримесей пероксиацетилнитрата [148], хлоридов фосфора, кремния, олова и германия, гексафторида серы, фосфина и т. п. [149] в воздухе; 2,4-дихлорфенила и различных гексахлорциклогексана в почве и растениях [150]; воды в растворителях [151]. Совершенствование конструкции и оптимизация условий работы ЭЗД позволили расширить линейный диапазон до  $10^3$ – $5 \cdot 10^3$  [152], улучшить стабильность [153, 154], сократить объем и применять ЭЗД в сочетании с капиллярными колонками [155, 156]. Предложена методика очистки растворителя (*n*-пентана) от загрязнений, дающих сигнал с этим детектором [157].

## 7. Аэрозольно-ионизационный детектор

Действие сравнительно нового аэрозольно-ионизационного детектора (АИД) основано на образовании укрупненных агрегатов из молекул анализируемого вещества и какого-либо реагента с целью увеличения их сечения ионизации при использовании ЭЗД [158–160]. Описаны модели АИД, в которых процессы образования аэрозоля и ионизации либо протекают в разных камерах [159], либо соединены в одной [160]. Концентрация реагента для генерирования аэрозоля в газе-носителе (воздухе) составляет  $10^{-2}$ – $10^{-3}$  об. %. При этом получаются частицы золя, насчитывающие десятки молекул. Температура детектора определяется устойчивостью применяемого аэрозоля.

Развита теория этого метода, позволяющая рассчитать минимальное определяемое количество вещества на основании данных о величинах тока насыщения, коэффициента прилипания ионов к аэрозольным частицам, числа аэрозольных частиц в единице объема [159, 160]. Оказалось, что АИД селективен и чувствителен по отношению к галогенсодержащим углеводородам, аминам, металлогорганическим соединениям,  $SO_2$ ,  $SO_3$ ,  $NO_2$  и др. [159, 160]. Реагенты для образования аэрозольных частиц подбираются с учетом химических свойств анализируемых веществ: в случае соединений с основными свойствами применяют трифтормукусную кислоту, для кислых соединений – амины; галогенсодержащие углеводороды пропускаются над раскаленной окисью меди, а металлогорганические вещества подвергаются пиролизу. Используются также дополнительные реакции для превращения анализируемых веществ в сильные кислоты и основания, например  $SO_2$  в  $SO_3$  с последующим взаимодействием с амином. Линейный диапазон для всех веществ равен  $10^2$ ; предел детектирования для разных групп веществ колеблется от  $10^{-11}$  до  $10^{-10}$  г/с [158–160].

## 8. Плазменная хроматография

Само название этого детектора отражает принцип его работы: в нем происходит разделение плазмы, образующейся при ионизации молекул анализируемого вещества, и проводится определение соотношения входящихся в нее ионов, что в сущности аналогично хроматографии [130, 131, 161–166].

Механизм работы и области применения рассмотрены в обзоре [161]. Исходные ионы генерируются в результате взаимодействия молекул газа-носителя (очищенных азота или воздуха с примесью паров воды) с электронами, источником которых служит фольга из  $^{63}\text{Ni}$ . В газе-носителе (азоте) первоначально образующиеся положительные ионы азота вступают в реакции с молекулами воды, давая ионы  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}^+$  и кластерные ионы  $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ ,  $(\text{H}_2\text{O})_n\text{NO}^+$  и др. В случае, когда газом-носителем является воздух, к ним добавляются отрицательные ионы  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}_4^-$ ,  $(\text{H}_2\text{O})_n\text{O}_2^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CO}_3^-$ ,  $\text{CNO}^-$  [130, 131, 161, 162, 166]. Относительное содержание ионов и степень их гидратации зависят от концентрации паров воды и от температуры. Помимо ионов в ионизационной камере ПХ присутствуют также электроны с энергией  $\sim 0,5$  эВ [131, 161, 162, 164].

Молекулы анализируемых веществ, попадая в ионизационную камеру, взаимодействуют с указанными ионами и электронами и образуют новые квазимолекулярные и простые диссоциативные ионы. Смесь ионов с газом-носителем направляется для разделения в трубку дрейфа (обычно импульсами продолжительностью 0,25 мс через интервалы времени 0–20 мс). Трубка дрейфа непрерывно продувается дополнительным встречным потоком газа (азота, воздуха, гексафторида серы) при атмосферном давлении. Скорость движения отдельных ионов в ней, а в некоторых случаях и состав ионов [162, 166] зависят не только от их массы, заряда и напряженности поля (как в анализаторе масс-спектрометра), но и от размеров ионов, а также от массы, размеров и поляризуемости молекул дрейфового газа. Последовательная регистрация ионов на выходе из трубы дрейфа дает спектр их подвижности, характерный для каждого вещества. Для наблюдения за подвижностью крупных ионов предпочтительнее использование дрейфового газа с большой молекулярной массой, например гексафторида серы [162].

Спектры подвижности ионов с массой до 400 получают обычно за 20 мс. Для их записи используют усреднители цифрового сигнала, позволяющие просуммировать несколько тысяч таких спектров за несколько минут и представить их в удобном виде. Интерпретацию спектров проводят путем их сравнения со спектрами индивидуальных соединений, полученными в тех же условиях, а также сопоставлением с аналогичными спектрами, полученными методом МСХИ [161, 162].

Техника ПХ рассчитана специально на анализ следовых количеств веществ ( $10^{-8}$ – $10^{-14}$  г) и более чувствительна, чем, например, ПИД. Пробы больших размеров перегружают детектор, и из-за вторичных реакций расшифровка спектров вызывает значительные затруднения. Существенно то, что в ПХ имеется возможность получения спектров подвижности положительных и отрицательных ионов, что повышает ее информативность. Отношение интенсивностей спектров положительных и отрицательных ионов служит дополнительной специфической характеристикой вещества.

Как и в сенсибилизированном ЭЗД, в ПХ отрицательные ионы образуют только вещества – акцепторы электронов, и по спектру подвижности отрицательных ионов метод ПХ селективен в отношении тех же классов соединений. При этом имеет место как ассоциативный, так и диссоциативный механизмы присоединения электрона [131, 161]. Так, моногалогенированные ароматические углеводороды подвергаются диссоциативному расщеплению, нитробензол проявляет только ассоциативное взаимодействие, давая отрицательный молекулярный ион, а галогенсодержащие нитробензолы и нитротолуолы реагируют по обоим этим механизмам. Установлено соответствие данных ПХ и МСХИ с одинаковыми реакционными газами для алканов, галогенидов, нитроарomaticеских соединений и др. [161]. В то же время имеются и значительные различия в этих методах. Одно из них – легкость образования в ПХ групп ионов  $\text{M}_2\text{H}^+$  и  $\text{M}_3\text{H}^+$  полярными веществами (спирты, сложные эфиры т. п. [161]).

Метод ПХ был использован для качественной идентификации спиртов, алкилгалогенидов, замещенных и полиядерных ароматических соединений, алифатических N-нитрозаминов и пестицидов, различных изомеров фортолуолов и пиколинов, метиловых эфиров толуиловой и фталевой кислот [131, 161, 165]. Данных по количественному анализу пока сравнительно мало [130, 161].

## 9. Масс-спектрометрия с химической ионизацией

Соединение газового хроматографа с масс-спектрометром и ЭВМ широко используется для идентификации веществ в сложных многокомпонентных смесях, и в настоящее время промышленность разных стран выпускает стандартные приборы — хроматомасс-спектрометры, снабженные библиотеками масс-спектров и компьютерами [44, 167, 168]. Подобно Фурье-ИК-спектрометру, хроматомасс-спектрометр может действовать как универсальный детектор, если хроматограмма записывается по суммарному ионному току, или как селективный детектор, если регистрируются только ионы с определенными массами. Метод МСХИ при низком ( $\leqslant 1$  мм рт. ст.) и атмосферном давлении позволяет соединить быстродействие и информативность масс-спектрометрической техники с селективностью детекторов, основанных на ион- и электрон-молекулярных взаимодействиях [169—176]. Спектры, получаемые с помощью МСХИ, содержат большей частью пики молекулярных ионов и фрагментов анализируемых молекул, более простых по сравнению с ионами, образующимися в обычном масс-спектрометре в результате бомбардировки образцов электронами в глубоком вакууме. Могут быть отдельно сняты спектры положительных и отрицательных ионов.

Селективность МСХИ, подобно ПХ и сенсибилизированному ЭЗД, можно направленно регулировать, создавая нужный набор рабочих ионов и электронов в ионизационной камере путем соответствующего подбора источника первичных электронов, газа-носителя (чаще всего азота) и газа-реагента (метана [167, 172], кислорода [173, 174], кислорода с метаном [175], аммиака [176] и др.). В качестве источника электронов в МСХИ при атмосферном давлении служит  $^{63}\text{Ni}$  [169, 173, 174], а при низком — нагреваемый рениевый катод [170, 171, 175, 176]. Состав рабочих ионов в ионизаторе зависит также от содержания примесей воды и других веществ в используемых газах и от температуры [130, 169]. Для нормальной работы анализатора масс в МСХИ требуется мощные вакуумные насосы (например, используются одновременно два насоса производительностью 800 л/с [173]).

Метод МСХИ в сочетании с капиллярными газохроматографическими колонками был применен для анализа микропримесей алифатических спиртов [172], а также полихлорированных и полибромированных бензолов в продуктах питания [173—175]. При этом можно селективно определять наиболее токсичный 2,3,7,8-тетрахлоридбензо-*n*-диоксин в присутствии большого числа (21) изомеров этого соединения и других родственных веществ [174]. Применение в качестве реакционного газа последовательно  $\text{NH}_3$  и  $\text{ND}_3$  позволило идентифицировать первичные, вторичные и третичные амины в сложной смеси углеводородов и азотсодержащих соединений (по увеличению массы дейтерированного молекулярного иона в спектре положительных ионов в сравнении с протонированным) [176].

В основном МСХИ используется для качественной идентификации веществ в сложных смесях. Минимальные определяемые количества анализируемых веществ составляют  $10^{-9}$ — $10^{-12}$  г [169, 172, 174]. Наряду с масс-спектрометрией МСХИ используется также для исследования состава ионов в других детекторах (ЭЗД, ПХ, АИД, ПвИД) с целью более глубокого понимания механизмов ионизации в них и определения оптимальных условий работы указанных детекторов [94, 130, 161, 162].

#### IV. НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ РАБОТЫ С СЕЛЕКТИВНЫМИ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМИ ДЕТЕКТОРАМИ

Применение селективных детекторов ставит ряд специфических проблем. Одной из них является качественный анализ по индексам Ко-вача, так как почти все селективные детекторы не чувствуют  $n$ -парафинов, принятых за ряд стандартов в этой системе идентификации. Введение фосфорных, серных, галогенных и т. п. индексов, а также привлечение реакционной газовой хроматографии помогают решать эту задачу [145, 177, 178]. Для повышения надежности идентификации селективные детекторы часто применяют в сочетании с универсальными [23, 179–182]. Успех в таких случаях во многом определяется качеством соединительных узлов [183, 184].

Области применения многих селективных детекторов пересекаются; для сравнения их данных предложено нормировать коэффициенты селективности по избранным веществам при стандартных условиях [183].

Основные требования к газохроматографической системе при работе с высокочувствительными селективными детекторами сводятся к использованию термостабильных материалов и сорбентов, не содержащих элементов и групп, к которым чувствителен данный детектор. В качестве неподвижных жидких фаз применяются дексил-300, SE-30, OV-225, другие силиконы, ПЭГ-20 000, версамид-900, нанесенные в небольших количествах на силанизированные инертные носители. Для концентрирования применяются пористые полимеры, графитированная сажа. Предъявляются повышенные требования к чистоте используемых газов.

Селективное газохроматографическое детектирование в настоящее время находится в стадии интенсивного развития. Наряду с появлением принципиально новых методов возродились и простые старые методики на базе новой техники с применением новых материалов. Возможности, которые открывает применение селективных детекторов при газохроматографическом контроле загрязнения окружающей среды, приобретают особую важность в связи с усилением мер по ее охране.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Farwell S. O., Gage D. R., Kagel R. A. J. Chromatogr. Sci., 1981, v. 19, p. 358.
2. Приборы для хроматографии. М.: Машиностроение, 1973.
3. Столяров Б. В., Савинов И. М., Витенберг А. Г. Руководство к практическим работам по газовой хроматографии. Л.: Химия, 1978.
4. Фарзане Н. Г., Ильясов Л. В. Автоматические детекторы газов. М.: Энергия, 1972.
5. McGaughey J. F., Gangwal S. K. Anal. Chem., 1980, v. 52, p. 2079.
6. Cardwell F. J., Marriott P. J. J. Chromatogr. Sci., 1982, v. 20, p. 83.
7. Burgett C. A., Green L. E. Ibid, 1974, v. 12, p. 356.
8. Sass S., Parker G. A. J. Chromatogr., 1980, v. 189, p. 381.
9. Головня Р. В., Аэроп А. Ф., Гарбузов В. Г. Ж. аналит. химии, 1981, т. 36, с. 364.
10. Gramshaw J. W., Hussain A. In: Progress in Flavour Research Proc. II Weurman Flavour Research Symp. (Norwich, 1978). London, 1979, p. 129.
11. Aue W., Flinn C. G. J. Chromatogr., 1978, v. 158, p. 161.
12. Hancock J. R., Flinn Ch. G., Aue W. A. Anal. Chim. Acta, 1980, v. 116, p. 105.
13. Fredriksson S.-A., Cedergren Å. Anal. Chem., 1981, v. 53, p. 614.
14. Дмитриев М. Т., Колесников Г. М. Гигиена и санитария, 1981, № 18, с. 56.
15. Fowler W. K., Smith J. E., Miller H. C. Anal. Chim. Acta, 1981, v. 124, p. 225.
16. Maguire R. J., Huneault H. J. Chromatogr., 1981, v. 209, p. 458.
17. Зотов Л. Н., Головкин Г. В., Семенова В. Г., Ворожцова Н. В. Рукопись деп. в ОНИИТЭхим (Черкассы), № 501хп-Д80 Деп., 1980.
18. Berthou F., Gourmelin Y., Dreano Y., Friocourt M. P. J. Chromatogr., 1981, v. 203, p. 279.
19. Cuevas P. A., Flobes R. G. C., Sastellanos T. R. Rev. Inst. Mexicano Petrol., 1980, v. 12, p. 30.
20. Преображенская Л. Б., Сальникова Г. Н., Бескова Г. С. Заводск. лабор., 1980, т. 46, с. 797.
21. Ежелева А. Е., Малыгина Л. С., Чурбанов М. Ф. Получение и анализ чистых веществ. Горький: Изд. Горьковск. гос. ун-та, 1980, с. 75.
22. Gangwal S. K., Waggoner D. E. J. Chromatogr. Sci., 1979, v. 17, p. 196.
23. Bertsch W., Jennings W. G., Kaiser R. E. Recent Advances in Capillary Gas Chromatography. Heidelberg — Basel — New York: A. Huthig Verlag, 1981.

24. Gage D. R., Farwell S. O. Anal. Chem., 1980, v. 52, p. 2422.
25. Lafleur A. L., Mills K. M. Ibid., 1981, v. 53, p. 1202.
26. Kashihira N., Kiritu K., Watanabe Y., Tanaka K. Bunseki Kagaku, 1980, v. 29, p. 853; РЖХим., 1981, 9Г245.
27. Brown M. E. B., James D. L., Warren J. Anal. Chim. Acta, 1981, v. 126, p. 125.
28. Wiese A. H., Henrich K. K., Schurath U. Environmental Sci. Technology, 1979, v. 13, p. 85.
29. Georgii H. W., Meixner F. X. J. Geophys. Res., 1980, v. C85, p. 7433.
30. Fine D. H., Rufch F., Lieb D., Rounbehler D. P. Anal. Chem., 1975, v. 47, p. 1188.
31. Fine D. H., Lieb D., Rufch F. J. Chromatogr., 1975, v. 107, p. 351.
32. Penkett S. A. Toxicol. and Environ. Chem., 1981, v. 3, p. 291.
33. Houpt P. M., Langeweg F. Anal. Chim. Acta, 1981, v. 124, p. 15.
34. Uden P. C. ICP Inform. Newsletters, 1980, v. 6, p. 375.
35. Tanabe K., Fuwa K. Spectrochim. Acta, 1981, v. B36, p. 635.
36. Carnahan J. W., Mulligan K. J., Caruso J. A. Anal. Chim. Acta, 1981, v. 130, p. 227.
37. Winans R. E., Scott R. G., Hayatsu R. Abstr. Pittsburgh Conf. Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy (Atlantic City, 1980). Pittsburgh, 1980, p. 290.
38. Brown R. M., Northway S. J., Fry R. C. Anal. Chem., 1981, v. 53, p. 934.
39. Chiba K., Yoshida K., Tanabe K., Ozaki M., Haraguchi H., Winefordner J. D., Fuwa K. Ibid., 1982, v. 54, p. 761.
40. Sarto Jr. L. G., Estes S. A., Uden P. C., Siggia S., Barnes R. M. Anal. Letters, 1981, v A14, № 4, p. 205.
41. Estes S. A., Uden P. C., Barnes R. M. Anal. Chem., 1981, v. 53, p. 1829.
42. Ohls K., Sommer D. ICP Inform. Newsletters, 1980, v. 6, p. 377.
43. Uden P. C. Anal. Proc., 1981, v. 18, p. 189.
44. Мэлон Ч. Методы-спутники в газовой хроматографии. Пер. с англ. под ред. В. Г. Березкина. М.: Мир, 1972.
45. Erickson M. D. Appl. Spectrosc. Rev., 1979, v. 15, p. 261.
46. Crawford R. W., Hirschfeld F., Sanborn R. H., Wong C. M. Anal. Chem., v. 54, p. 817.
47. Hembree D. M., Garrison A. A., Crocombe R. A., Yokley R. A., Wehry E. L., Mamatov G. Ibid., v. 53, p. 1783.
48. Hirschfeld T. Abstr. Pittsburgh Conf. on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy (Atlantic City, 1980). Pittsburgh, 1980, p. 451.
49. White R. L., Giss G. N., Brissey G. M., Wilkins C. L. Anal. Chem., 1981, v. 53, p. 1778.
50. Brown R. H., Hill S. L., Krishman K. Abstr. Pittsburgh Conf. on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy (Atlantic City, 1980). Pittsburgh, 1980, p. 452.
51. Костюковский Я. Л., Меламед Д. Б. Ж. аналит. химии, 1982, т. 37, с. 701.
52. Хроматографический анализ окружающей среды. Пер. с англ. под ред. В. Г. Березкина. М.: Химия, 1979, с. 116.
53. Ishibashi N., Ogata T., Imasaka T. Bunseki Kagaku, 1979, v. 28, p. 657.
54. Robinson J. W., Nettles D., Jowett P. L. Anal. Chim. Acta, 1977, v. 92, p. 13.
55. Прайс Б. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия. М.: Мир, 1976.
56. Coe M., Cruz R., Van Loon J. C. Anal. Chim. Acta, 1980, v. 120, p. 171.
57. Шушунова А. Ф., Демарин В. Т., Макин Г. И. Ж. аналит. химии, 1980, т. 34, с. 349.
58. Van Loon J. C., Cruz R., Lye J., Kinrade J. D. Abstr. Pittsburgh Conf. on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy (Atlantic City, 1980). Pittsburgh, 1980, p. 686.
59. Wolf W. R. J. Chromatogr., 1977, v. 134, p. 159.
60. Burns D. T., Glockling F., Harriott M. Analyst, 1981, v. 106, p. 921.
61. Забаирова Р. А., Бортников Г. Н., Горина Ф. А., Яшин Я. И. Химия элементоорганических соедин. (Горький), 1980, с. 15.
62. Driscoll J. N. J. Chromatogr., 1977, v. 134, p. 49.
63. Driscoll J. N., Ford J., Jaramillo L. F., Gruber E. Ibid., 1978, v. 158, p. 171.
64. Driscoll J. N., Jaramillo L. F., Hanisch R. G., Soileaux S. D. Abstr. Pittsburgh Conf. on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy (Atlantic City, 1980). Pittsburgh, 1980, p. 410.
65. Debbrecht F. I., Daugherty D. T., Neel E. M. Ibid., p. 40.
66. Hester N. E., Meyer R. A. Environmental Science and Technology, 1979, v. 13, p. 107.
67. Landhorst M. L., Nestrick T. J. Anal. Chem., 1979, v. 51, p. 2018.
68. Landhorst M. L. J. Chromatogr. Sci., 1981, v. 19, p. 98.
69. Hill H. H. (Jr.), Baim M. A. Trends in Analyt. Chem., 1982, v. 1, p. 206.
70. Casida M. E., Casida K. C. J. Chromatogr., 1980, v. 200, p. 35.
71. Klincak Ch. M., Wessel J. E. Anal. Chem., 1980, v. 52, p. 1233.
72. Kapila S., Vogt C. R. J. High Resolut. Chromatogr. and Chromatogr. Commun., 1981, v. 4, p. 233.
73. Jennings W. G., Wyllie S. G., Alves S. Chromatographia, 1977, v. 10, p. 426.
74. Jaramillo L. F., Driscoll J. N. J. High Resolut. Chromatogr. and Chromatogr. Commun., 1979, v. 2, p. 536.
75. Driscoll J. N. J. Chromatogr. Sci., 1982, v. 20, p. 91.
76. Mulawa P. A., Cadle S. H. Anal. Letters, 1981, v. A14, p. 671.
77. Теренин А. Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. Л.: Наука, 1967.
78. Теренин А. Н. Фотодиссоциация и фотоионизация молекул в газовой фазе. Избранные труды, т. 1. Л.: Наука, 1972.
79. Шенберг А. Препартивная органическая фотохимия. М.: Изд. иностран. лит., 1963.
80. Карлсон Т. А. Фотоэлектронная и Оже-спектроскопия. Л.: Машиностроение, 1981.

81. Барацевский В. А., Лашков Г. И., Цехомский В. А. *Фотохимизм и его применение*. М.: Химия, 1977.
82. Барлтроп Дж., Кайл Дж. *Возбужденные состояния в органической химии*. М.: Мир, 1978.
83. Справочник химика, т. 1. М.—Л.: Госхимиздат, 1963.
84. Химия. Справочное руководство/Под ред. Ф. Г. Гаврюченкова. Л.: Химия, 1975
85. Гордон А., Фонд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976.
86. Вилесов Ф. И. В сб.: Успехи фотоники, вып. 1. Л.: ЛГУ, 1969, с. 5.
87. Claydon C. R., Segal G. H., Taylor H. S. J. Chem. Phys., 1971, v. 54, p. 3799.
88. Введение в фотохимию органических соединений/Под ред. Г. О. Беккера. Ленинград: Химия, 1976, с. 326.
89. Коротков В. И., Холмогоров В. Е. В сб.: Фотосорбционные и фотокаталитические явления в гетерогенных системах. Труды ИК СО АН СССР. Новосибирск, 1974, с. 96.
90. Bernas A., Truong T. B. Chem. Phys. Letters, 1974, v. 29, p. 585.
91. Зандберг Э. Я., Расулов У. Х. Поверхностная ионизация органических соединений. Тр. физико-техн. ин-та АН СССР им. А. Ф. Иоффе. Ленинград, 1981.
92. Pitkethly R. C., Goble A. G. Actes II Congress Internat. Catalyse, v. 3 (Paris 1960). Paris, 1961, p. 1851.
93. Зандберг Э. Я., Каменев А. Г., Палеев В. И., Расулов У. Х. Ж. аналит. химии, 1980, т. 35, с. 1188.
94. Зандберг Э. Я., Расулов У. Х. Там же, 1972, т. 27, с. 2459.
95. Головня Р. В., Журавлева И. Л., Теренина М. Б., Расулов У. Х., Каменев А. Г., Зандберг Э. Я. Там же, 1981, т. 36, с. 533.
96. Головня Р. В., Журавлева И. Л., Теренина М. Б., Расулов У. Х., Каменев А. Г., Зандберг Э. Я. Тез. докл. IV Всес. симп. «Канцерогенные N-нитрозосоединения и их предшественники — образование и определение в окружающей среде». Таллин, 1981, с. 31.
97. Brazhnikov V. V., Poshemansky V. M., Sakodynki K. I., Chernjakin V. N. J. Chromatogr., 1979, v. 175, p. 21.
98. Patterson P. L., Gatten R. A., Ontiveros C. J. Chromatogr. Sci., 1982, v. 20, p. 97.
99. Сотников Е. Е., Волков С. А. Ж. аналит. химии, 1981, т. 36, с. 2304.
100. Волков С. А., Сотников Е. Е. Гигиена и санитария, 1981, № 2, с. 62.
101. Patterson P. L. J. Chromatogr., 1978, v. 167, p. 381.
102. Nelson N. J. Пат. США 4273559 (1978); РЖХим., 1982, 5Г58.
103. Wada N., Yasui S., Harigai T., Itaya H. Abstr. Pittsburgh Conf. on Analytica Chemistry and Applied Spectroscopy (Atlantic City, 1980). Pittsburgh, 1980, p. 411.
104. Клисенко М. А., Кудела С., Гиренко Д. Б., Петросян М. С. Ж. аналит. химии, 1981, т. 36, с. 1383.
105. Fang Y., Jia-hua D. m Shill L. A. Anal. Letters, 1981, A14, p. 977.
106. Кофман И. Ш. Методы определения пестицидов в воде. Ленинград: Гидрометеоиздат, 1980, вып. 4, с. 36.
107. Piringer O., Pascalan M. J. Chromatogr., 1962, v. 8, p. 410.
108. Piringer O. Швейц. пат. 625050 (1977); РЖХим., 1982, 6Г87.
109. Руденко Б. А., Горячев Н. С., Гаврилов В. В. Ж. аналит. химии, 1982, т. 37, с. 544.
110. Бражников В. В. Дифференциальные детекторы для газовой хроматографии. М.: Наука, 1974, 223 с.
111. Hall R. C. J. Chromatogr. Sci., 1974, v. 12, p. 152.
112. Ehrlich B. J. Hall R. C., Anderson R. J., Cox H. G. Ibid., 1981, v. 19, p. 245.
113. Cox V. F., Anderson R. J. Abstr. Pittsburgh Conf. on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy (Atlantic City, 1980). Pittsburgh, 1980.
114. McCarthy L. V., Overton E. B., Maberry M. A., Antoine S. A. J. High Resolut. Chromatogr. and Chromatogr. Commun., 1981, v. 4, p. 164.
115. Gluck S. J. Chromatogr. Sci., 1982, v. 20, p. 103.
116. Pellizzari E. D. J. Chromatogr., 1974, v. 98, p. 323.
117. Ротин В. А. Радиононизационное детектирование в газовой хроматографии. М.: Атомиздат, 1974.
118. Lovelock J. E. J. Chromatogr., 1974, v. 99, p. 3.
119. Bros E., Page F. M. Ibid., 1976, v. 126, p. 271.
120. Connor J. Ibid., 1980, v. 200, p. 15.
121. Chen E. C. M., Wentworth W. E. Advances in Chromatography, 1981/Ed. A. Zlatkis. Publ. Houston Texas U. S. A., 1981, p. 123.
122. Siegel M. W., McKeown M. C. J. Chromatogr., 1976, v. 122, p. 397.
123. Grimsrud E. P., Warden S. W., Stebbins R. G. Anal. Chem., 1981, v. 53, p. 716.
124. Gobby P. L., Grimsrud E. P., Warden S. W. Ibid., 1980, v. 52, p. 473.
125. Kapila S., Aue W. A. J. Chromatogr., 1978, v. 148, p. 343.
126. Kapila S., Vogt C. A., Aue W. A. Ibid., 1980, v. 196, p. 397.
127. Grimsrud E. P., Warden S. W. Anal. Chem., 1980, v. 52, p. 1842.
128. Lasa J. Chem. anal. (PRL), 1979, v. 24, p. 415.
129. Grimsrud E. P., Kim S. H., Gobby P. L. Anal. Chem., 1979, v. 51, p. 223.
130. Carr T. W. Ibid., 1977, v. 49, p. 828.
131. Spangler G. E., Lawless Ph. A. Ibid., 1980, v. 52, p. 193.
132. Hattori Yu., Kuge Yo., Nakagawa Sh. Bull. Chem. Soc. Japan, 1978, v. 51, p. 2249.
133. Takeuchi M. Ibid., 1980, v. 53, p. 2829.
134. Miller D. A., Grimsrud E. P. Anal. Chem., 1979, v. 51, p. 851.
135. Chen E. G. M., Wentworth W. E., Ayala J. A. J. Chromatogr., 1980, v. 188, p. 89.
136. DiPasquale G., Capaccioli T. Ibid., 1981, v. 206, p. 589.

137. Grimsrud E. P., Miller D. A., Stebbins R. G., Kim S. H. Ibid., 1980, v. 197, p. 51.
138. Miller D. A., Skogerboe K., Grimsrud E. P. Anal. Chem., 1981, v. 53, p. 464.
139. Sievers R. E., Phillips M. P., Barkley R. M., Wizner W. A., Bollinger M. J., Hute R. S., Fehsenfeld F. S. Advances in Chromatography 1979. Proc. of the XIV Int. Symp. (Lausanne, 1979). Houston, 1979, p. 3.
140. Phillips M. P., Sievers R. E., Gollan P. D., Kusten W. C., Fehsenfeld F. C. Anal. Chem., 1979, v. 51, p. 1819.
141. Goldan P. D., Fehsenfeld F. C., Kuster W. C., Sievers R. E., Phillips M. 179th ACS Nat. Meet. (Houston, 1980). Abstr. Pap., Washington, p. 32.
142. Goldan P. D., Fehsenfeld F. C., Kuster W. C., Phillips M. P., Sievers R. E. Anal. Chem., 1980, v. 52, p. 1751.
143. Malvoisin E., Evrard E., Roberfroid M., Mercier M. In: Advances in Chromatography, 1979/Ed. by A. Zlatkis, Houston, 1979, p. 81.
144. Головкин Г. В., Смольченко А. И., Зотов Л. Н., Сазонов С. Е. Ж. аналит. химии, 1980, т. 35, с. 964.
145. Pacholec F., Poole C. F. Anal. Chem., 1982, v. 54, p. 1019.
146. Zlatkis A., Poole C. F. Ibid., 1980, v. 52, A/1002—A/1006, A/1010, A/1015—Q/1016.
147. Corcill J. A., Joppich M., Kuttab S. H., Giese R. W. Ibid., 1982, v. 54, p. 481.
148. Farwell S. O., Rasmussen P. A. J. Chromatogr. Sci., 1976, v. 14, p. 224.
149. Иванова Н. Т., Франгулян Л. А. Газохроматографический анализ нестабильных и реакционноспособных соединений. М.: Химия, 1979.
150. Калачев Н. Н. Анализ окружающей природной среды (Межвузовский сборник). Горький: ГГУ, 1980.
151. Scholz B., Ballschmiter K. Fresenius Z. anal. Chem., 1980, v. 302, p. 264.
152. Aue W. A., Siu K. W. M. Anal. Chem., 1980, v. 52, p. 1544.
153. Lupton J. D., Havlicek S. C., Loy P. R. A New Frontier in Analytica Chemistry. Proc. IX Materials Research Symp. (Gaithersburg, 1978). Washington: U. S. Dep. Commer. Nat. Bur. Stand. Spec. Publ., 1979, № 519, p. 777.
154. Aue W. A., Siu K. W. M. J. Chromatogr., 1981, v. 203, p. 237.
155. Sullivan J. J., Dandeneau R. D. In: Abstr. Pittsburgh Conf. on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy (Atlantic City, 1980). Pittsburgh, 1980, p. 38.
156. Corkill J. A., Giese R. W. Anal. Chem., 1981, v. 53, p. 1667.
157. Batjer K., Faust J., Gabel B., Koschorrek M., Lahl U., Lierse K., Stachel B., Thiemann W. Chromatographia, 1979, v. 12, p. 742.
158. Popp P., Grosse H.-J., Oppermann G. J. Chromatogr., 1978, v. 147, p. 47.
159. Popp P., Oppermann G. J. Chromatogr., 1981, v. 207, p. 131.
160. Leonhardt J. W., Grosse H.-J., Popp P. Isotopenpraxis, 1980, v. 16, p. 383.
161. Karasek F. W. Anal. Chem., 1974, v. 46, p. 710A.
162. Carr T. W. Ibid., 1979, v. 51, p. 705.
163. Spangler G. E., Suh S.-W., Carrico J. P. In: Abstr. Pittsburgh Conf. on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy (Atlantic City 1980). Pittsburgh, 1980, p. 548.
164. Tou J. C., Ramstad T., Nestrick T. J. Anal. Chem., 1979, v. 51, p. 780.
165. Hagen D. F. Ibid., 1979, v. 51, p. 870.
166. Carroll D. J., Dzidic I., Stillwell R. N., Horning E. C. Ibid., 1975, v. 47, p. 1956.
167. McFadden W. H. Techniques of Combined Gas Chromatography/Mass Spectrometry. New York: Wiley, 1973.
168. Budde W. L., Eichelberger J. W. Organics Analysis Using Gas Chromatography/Mass Spectrometry: A Techniques and Procedures Manual. New York: Wiley, 1980.
169. Horning E. C., Horning M. G., Carroll D. J., Dzidic I., Stillwell R. N. Anal. Chem., 1973, v. 45, p. 936.
170. Hunt D. F., Stafford G. C., Crow F. W., Russell J. W. Ibid., 1976, v. 48, p. 2098.
171. Hunt D. F., Harvey T. M., Brumley W. C., Ryan J. F., Russell J. W. Ibid., 1982, v. 54, p. 492.
172. Hogge L. R., Olson D. J. J. Chromatogr. Sci., 1982, v. 20, p. 109.
173. Mitchum R. K., Moler G. F., Korfmacher W. A. Anal. Chem., 1980, v. 52, p. 2278.
174. Mitchum R. K., Korfmacher W. A., Moler G. F., Stallings D. L. Ibid., 1982, v. 54, p. 719.
175. Crow F. W., Bjorseth A., Knapp K. T., Bennett R. Ibid., 1981, v. 53, p. 619.
176. Buchanan M. V. Ibid., 1982, v. 54, p. 570.
177. Зотов Л. Н., Головкин Г. В. В сб.: IV Всес. конф. по аналитической химии органических соединений (Москва, 1980). Тез. докл. М., 1979, с. 68.
178. Другов Ю. С., Березкин В. Г. Газохроматографический анализ загрязненного воздуха. М.: Химия, 1981.
179. Bozzelli J. W., Kebbekus B., Kemp J. 179th ACS Nat. Meet. Houston, 1980. Abstr. Pap. Washington, p. 58.
180. Azarraga L. V., Potter C. A. J. High Resolut. Chromatogr. and Chromatogr. Commun., 1981, v. 4, p. 60.
181. Kaiser R. E. Abstr. Pittsburgh Conf. on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy (Atlantic City, 1980). Pittsburgh, 1980, p. 111.
182. Yang F. J. J. Chromatogr. Sci., 1981, v. 19, p. 523.
183. Головкин Г. В., Смольченко А. И., Зотов Л. Н., Воловник Л. Л. Тез. докл. IV Всес. конф. по аналитической химии органических соединений (Москва, 1980). М., 1979, с. 68.
184. Крылов В. А., Салганский Ю. М., Барушкин С. К. Ж. аналит. химии, 1982, т. 36, с. 2399.