

УДК 543.544.25

ФОТОИОНИЗАЦИОННОЕ ДЕТЕКТИРОВАНИЕ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Будовиц В. Л., Шляхов А. Ф.

Рассмотрены вопросы конструирования и применения в газовой хроматографии фотоионизационных детекторов с разделенными и неразделенными объемами ионизации и детектирования. Приведены характеристики детекторов обоих типов и обсуждены специфические проблемы их создания. Рассмотрен механизм формирования сигнала и факторы, определяющие величину отклика.

Приведен обширный экспериментальный материал по использованию фотоионизационных детекторов с разделенными объемами детектирования и ионизации в газохроматографическом анализе. Обсуждено применение их в многодетекторных схемах в комбинации с пламенно-ионизационным, электронозахватным и другими детекторами. Проанализировано использование таких комбинаций детекторов для целей идентификации.

Библиография — 151 ссылка.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1354
II. Формирование сигнала в фотоионизационном детекторе	1355
III. Детекторы с неразделенными объемами излучения и детектирования	1356
IV. Детекторы с разделенными объемами излучения и детектирования	1358
V. Отклик фотоионизационного детектора	1363
VI. Применение фотоионизационного детектора в газохроматографическом анализе смесей органических и неорганических соединений	1369
VII. Многодетекторные системы	1375

I. ВВЕДЕНИЕ

Среди многочисленных методов детектирования, применяемых в газовой хроматографии, широкое распространение получили ионизационные методы, основанные на использовании несамостоятельного разряда. В зависимости от типа внешнего источника ионизации в измерительном объеме можно выделить радиоионизационное и фотоионизационное детектирование. Оба эти метода успешно применяют для решения различных аналитических задач. Им присущи такие достоинства, как высокая чувствительность, практически неразрушающий характер воздействия на анализируемые соединения.

Фотоионизационное детектирование технически более сложно, чем радиоионизационное, поскольку требует применения стабильного источника излучения в области вакуумного УФ-излучения. Развитие техники фотоионизационного детектирования в значительной мере определяется совершенствованием источников излучения. Поэтому, несмотря на то, что первый фотоионизационный детектор (ФИД) был описан еще в 1960 г. [1], промышленный выпуск хроматографов с ФИД начался только в конце 70-х годов, когда появилась возможность использования адекватных источников УФ-излучения.

Применение в качестве источников ионизации резонансных УФ-ламп, работающих стабильно в течение длительного времени, позволило существенно упростить конструкцию прибора. В частности, отпадает необходимость во вспомогательном газе, устраняется открытое пламя, нет необходимости в применении радиоизотопов. Возможным становится применение воздуха в качестве газа-носителя. Такие качества в сочетании с высокой чувствительностью, селективностью и большим линейным диапазоном делают ФИД одним из самых перспективных детекторов в газохроматографии.

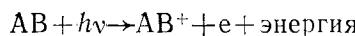
пазоном способствовали использованию ФИД в лабораторных и переносных хроматографах [2—5].

Использование ФИД в газохроматографическом анализе обусловило появление целого ряда работ, посвященных конструированию, условиям работы и практическому применению этого детектора (см., например [6—8]). В настоящем обзоре проанализированы имеющиеся в литературе сведения (за последние 15 лет) о конструкциях, характеристиках и аналитическом применении фотоионизационного детектора.

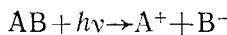
II. ФОРМИРОВАНИЕ СИГНАЛА В ФОТОИОНИЗАЦИОННОМ ДЕТЕКТОРЕ

Сущность работы ФИД состоит в том, что поток фотонов, испускаемый источником, излучающим в дальней УФ-области, производит ионизацию анализируемого вещества. Движение образующихся зарядов в ионизационной камере формирует токовый сигнал, характеризующий концентрацию анализируемого вещества.

Ионизация молекул АВ может происходить в результате прямой ионизации с образованием иона и электрона



прямой ионизации с образованием пары ионов



или преионизации



Вклад каждого из этих процессов в образование заряженных частиц определяется как характеристиками излучения (его спектром, монохроматичностью), так и характеристиками облучаемого вещества (распределением молекул по энергиям в основном состоянии, распределением плотности энергетических уровней в верхнем состоянии, распределением вероятности ионизационных переходов).

В области энергий вблизи порога ионизации основными являются процессы прямой ионизации. При увеличении энергии фотонов возрастает вклад процессов преионизации. Преионизация может протекать с появлением осколочных ионов, образующихся из возбужденных молекулярных ионов. Доля осколочных ионов увеличивается при энергиях, превышающих вторые потенциалы ионизации молекул [9].

Кроме упомянутых существенное значение при воздействии УФ-излучения на молекулярные газы имеют также процессы молекулярного возбуждения и диссоциации [10].

Суммарное сечение перечисленных процессов определяет общее сечение поглощения. Сечение фотоионизации составляет лишь часть сечения поглощения, которая зависит от энергии излучения.

Поглощение фотонов в ионизационной камере детектора подчиняется закону Бугера — Ламберта — Бэра

$$I = I_0 \exp\left(-\sigma N_A c l \frac{P}{760} \frac{273}{T}\right), \quad (1)$$

где I_0 и I — интенсивности входящего и выходящего световых потоков соответственно, σ — общее сечение поглощения, N_A — число Лошмидта, c — концентрация вещества, l — длина пути поглощения, P и T — соответственно давление и температура в ионизационной камере.

Абсолютный квантовый выход фотоионизации

$$\eta = i / (I_0 - I), \quad (2)$$

где i — ионный ток.

Из выражений (1) и (2) определяется зависимость тока от концентрации ионизируемого компонента. Если показатель экспоненты в выражении (1) много меньше 1, то при $P = 760$ мм рт. ст. и $T = 273^\circ\text{C}$

$$\eta = i / (I_0 \sigma N_A c l). \quad (3)$$

Умножение правой и левой частей формулы (3) на σ дает выражение

$$i = I_0 N_A c l \sigma_i, \quad (4)$$

где $\sigma_i = \eta \sigma$ — эффективное сечение фотоионизации. Выражения типа (4), как отмечено в [11], справедливы при малых давлениях исследуемого вещества и небольшой длине ионизационной камеры. Применительно к ФИД в условиях газовой хроматографии это выражение выполняется и при нормальном значении P из-за малой величины c .

При площади сечения ионизационной камеры S и плотности светового потока $j_0 = I_0/S$ величина тока будет составлять

$$i = j_0 N_A c V \sigma_i, \quad (5)$$

где V — объем камеры.

Таким образом, ток в ионизационной камере пропорционален концентрации анализируемого вещества, а чувствительность ФИД пропорциональна объему ионизационной камеры¹.

Ток ионов также связан линейной зависимостью с σ_i , однако сама эта величина, как правило, зависит от длины волны излучения сложным образом. Поскольку для фотоионизационного детектирования в настоящее время используют в основном немонохроматические источники, в формировании сигнала участвуют несколько излучаемых линий разной интенсивности. При этом во многих случаях в ионизационной камере наряду с молекулярными создаются и осколочные ионы с различными массами. Доля тех или иных ионов в общем ионном токе зависит от характеристик источника УФ-излучения.

На рис. 1 приведены кривые эффективности фотоионизации (отношение тока ионов выбранной массы к потоку фотонов) метилмеркаптана с образованием молекулярных ионов CH_3SH^+ и осколочных ионов CH_3S^+ [12]. Здесь же дополнительно обозначены наиболее интенсивные линии линейчатых спектров аргона, криптона и ксенона. Из рис. 1 видно, что при использовании для ионизации излучения аргона эффективность фотоионизации может возрасти за счет появления осколочных ионов, в то время как часть линейчатого спектра ксенона вообще не дает вклада в величину тока, проходящего в ионизационной камере.

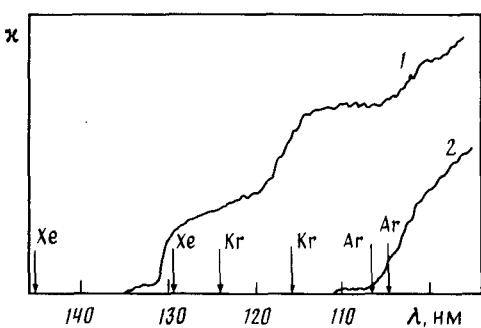


Рис. 1. Кривые эффективности фотоионизации метилмеркаптана: 1 — молекулярный ион CH_3SH^+ ; 2 — осколочный ион CH_3S^+

молекулярных ионов CH_3SH^+ и осколочных ионов CH_3S^+ [12]. Здесь же дополнительно обозначены наиболее интенсивные линии линейчатых спектров аргона, криптона и ксенона. Из рис. 1 видно, что при использовании для ионизации излучения аргона эффективность фотоионизации может возрасти за счет появления осколочных ионов, в то время как часть линейчатого спектра ксенона вообще не дает вклада в величину тока, проходящего в ионизационной камере.

III. ДЕТЕКТОРЫ С НЕРАЗДЕЛЕННЫМИ ОБЪЕМАМИ ИЗЛУЧЕНИЯ И ДЕТЕКТИРОВАНИЯ

Детекторы с неразделенными объемами излучения и детектирования начали интенсивно исследовать в середине 60-х годов. В этих детекторах излучение, испускаемое электрическим разрядом в каком-либо инертном газе или водороде, через светопроводящий канал вводится в объем ионизационной камеры. Камера при этом не отделена от излучателя какой-либо преградой, препятствующей движению газа из одного объема в другой. Давления газа в источнике излучения и в ионизационной камере одинаковы. Приведенная выше формула (4) не пригодна для данного детектора, поскольку в ионизационную камеру попадает также часть заряженных и метастабильных частиц из источника излучения.

Такие детекторы позволяют детектировать как органические, так и неорганические вещества в зависимости от рабочей среды источника излучения — разрядного газа. Применение гелия, например, делает детек-

¹ Механизмы ограничения тока, вызывающие отклонения от линейности, здесь не обсуждаются.

Таблица 1

Рабочие характеристики ФИД с неразделенными объемами излучения и детектирования

Газ-носитель	Разрядный газ	Тип разряда	Давление, мм рт. ст.	Ионизационная эффективность	Фоновый ток, нА	Предел детектирования и определяемое вещество	Линейный динамический диапазон	Ссылки
Ar	Ar	Тлеющий	<760	10^{-4}	0,1	—	10^4	[1]
He	He	»	760	—	0,1—1	$2 \cdot 10^{-11}$ г/мл (O_2) $6 \cdot 10^{-11}$ г/мл (C_3H_8)	10^3	[14]
Ar, He, N_2	Ar, He, N_2	»	<120	$6 \cdot 10^{-5}$	0,5	$2 \cdot 10^{-10}$ г (C_3H_8)	10^5	[16]
H_2 , N_2 , Ar	H_2 , N_2 , Ar	»	<100	10^{-3}	0,2	$5 \cdot 10^{-13}$ г/с (C_3H_8)	10^5	[17]
He	He	СВЧ	<25	$3 \cdot 10^{-3}$	6	$1,3 \cdot 10^{-11}$ г/мл (Ar) $4 \cdot 10^{-10}$ г/мл (O_2)	10^4	[21]
He	He	Тлеющий	760	$0,14 \cdot 10^{-3}$ (O_2) $1,1 \cdot 10^{-3}$ (Ar)	0,5	$4,9 \cdot 10^{-11}$ г/мл (O_2) $9 \cdot 10^{-13}$ г/мл (Ar)	10^4	[19]
Ar	Ar	СВЧ	760	—	—	$7,7 \cdot 10^{-11}$ г/с (C_6H_6)	10^5	[23]

тор универсальным благодаря наличию в спектре этого газа интенсивного континуума вплоть до 50 нм (энергия фотонов 24,3 эВ). Для возбуждения излучения используют разряд постоянного тока [1, 13–20], ВЧ- и СВЧ-разряды [21–24]. Возможны устройства двух типов: детекторы, в которых газ находится при низком [1, 15–17, 21] и высоком (не менее атмосферного) давлениях [13, 14, 18–20]. Как видно из табл. 1, характеристики различных детекторов в общем согласуются друг с другом.

Несмотря на высокую чувствительность и универсальность детекторов данного типа, они не нашли применения в серийных приборах, так как, во-первых, для детекторов, работающих при пониженных давлениях, необходима вакуумная система и, во-вторых, в зависимости от давления в детекторе меняется спектральная характеристика излучения, влияющая на чувствительность. Детекторы, работающие при атмосферном давлении, хотя и включаются на выходе хроматографической колонки без вспомогательных устройств, однако в настоящее время и они имеют ряд недостатков, сдерживающих их применение. К таким недостаткам в первую очередь следует отнести повышенный уровень шума, определяемый нестабильностью разряда, попаданием заряженных частиц из излучающего в детектирующий объем.

Для обеспечения стабильности разряда с постоянным током $i < 1$ А желательно применять газ с высокой теплопроводностью — водород или гелий [25]. На практике применяют гелий, так как коротковолновая часть его спектра позволяет определять неорганические газы. Поскольку наличие примесей в гелии оказывает влияние на спектр излучения, необходимо использовать чистый газ и принимать специальные меры по уменьшению эрозии электродов и предотвращению диффузии анализируемых веществ в излучающий объем.

С целью повышения стабильности разряда в детекторах с разрядом постоянного тока применяют меры по оптимизации электродной системы. За счет этих мер удалось снизить шум с 10^{-12} А [26] до 10^{-13} А и ниже [15]. В [15] отмечается, что увеличение тока разряда приводит к увеличению шума и не всегда снижает порог детектирования. Описанный в [15] детектор использовался в [27] для анализа органических и неорганических соединений.

Использование безэлектродного разряда позволяет решить проблему эрозии, увеличить вкладываемую мощность и чувствительность детектора. Так, в [22] сообщается о чувствительности ФИД на СВЧ-разряде, равной 1,57 К/г, что, вероятно, является к настоящему времени максимальной величиной (мощность, вкладываемая в разряд, составляла 20 Вт).

Для широкого практического использования рассматриваемых ФИД должна быть увеличена максимальная рабочая температура. При этом важным является также вопрос о стабильности температуры (из-за влияния ее на ток разряда) [15]. Максимальная рабочая температура ФИД с неразделенными объемами излучения и детектирования в настоящее время составляет 200°C [21].

IV. ДЕТЕКТОРЫ С РАЗДЕЛЕННЫМИ ОБЪЕМАМИ ИЗЛУЧЕНИЯ И ДЕТЕКТИРОВАНИЯ

Трудности практического использования ФИД с пониженным давлением в детектирующем объеме стимулировали не только разработку источников, стablyно работающих при атмосферном давлении, но и появление фотоионизационных детекторов нового типа, с разделенными объемами излучения и детектирования. Впервые предложение разделить эти объемы содержалось в [28], затем было дополнительно обосновано в [16]. Вскоре появились первые описания конструкции ФИД с оптическим окошком между источником вакуумного УФ-излучения (ВУФ) и ионизационной камерой [29–31]. Окошко, как правило, конструктивно входит в состав герметичного ВУФ-источника, давление в котором не

превышает десятков миллиметров ртутного столба. Такое техническое решение оказалось весьма перспективным и был начат выпуск хроматографов со встроенным ФИД [32]. Этому способствовала разработка и выпуск стабильных источников, излучающих в области вакуумного УФ-излучения.

В качестве материалов для вывода излучения могут использоваться галогениды металлов и некоторые оксиды. Зависимости пропускания некоторых из этих соединений от длины волн в области ВУФ приведены на рис. 2 [33]. Хорошее пропускание в области 60—90 нм (20—70 %)

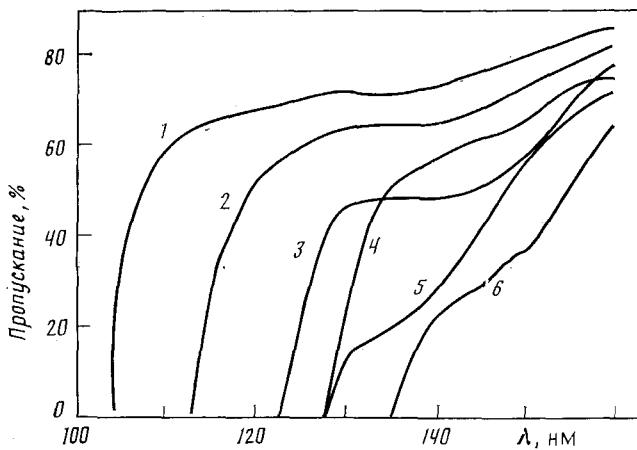


Рис. 2. Пропускание галогенидов некоторых металлов в зависимости от длины волн в ВУФ-области 1 — LiF, 2 — MgF₂, 3 — CaF₂, 4 — NaF, 5 — SrF₂, 6 — BaF₂

имеют тонкие пленки SiO, закрепленные на металлической сетке. Однако они обладают недостаточной механической прочностью. Окошко из SiO толщиной 100 нм и диаметром 10 мм может выдержать разность давлений не более 1000 Н/м² [33].

По сочетанию оптических и механических свойств наиболее приемлемыми материалами являются фторид лития и фторид магния. Однако фторид лития, обладающий из всех галогенидов наименьшей границей пропускания (106 нм), не получил такого широкого применения, как фторид магния из-за повышенной гигроскопичности, вызывающей изменение спектра пропускания. Пропускание фторида лития ухудшается также при ВУФ-облучении из-за образования центров окраски [34]. Фторид магния имеет достаточно низкую коротковолновую границу (113 нм), позволяющую пропускать光子 с энергией, необходимой для ионизации большинства органических веществ. Некоторое уменьшение прозрачности фторида магния наблюдается при нагреве до температур 200—400° С при одновременном действии ВУФ-излучения [35]. Уменьшение пропускания окошек из фторида магния может быть связано с поглощением присутствующей на поверхности кристалла пленки, в том числе определяемого вещества [36, 37]. Для очистки поверхности от органических пленок можно использовать ВУФ-излучение в присутствии кислорода [38]. В хроматографической практике прозрачность окошек восстанавливают механическим способом (протиркой) [4].

Подробно характеристики материалов, которые могут быть использованы для вывода ВУФ-излучения, приведены в [39].

В качестве источников ВУФ-излучения для фотоионизационных детекторов наибольшее распространение получили источники линейчатого спектра, способные длительное время работать в непрерывном режиме². При разряде в разреженном газе спектр аргона содержит линии 104,82 (11,8), и 106,67 (11,6), криптона — 116,49 (10,64) и 123,58 (10,03), спектр

² Необходимо отметить несомненную перспективность использования лазерной многоступенчатой ионизации, обеспечивающей высокую селективность [40].

ксенона — 129,55 (9,57) и 146,96 нм (8,44 эВ) (в скобках приведено значение энергии) [41].

В настоящее время в конструкциях ФИД широко используются резонансные лампы различного наполнения, работающие в режимах тлеющего или дугового разряда и обладающие довольно высокой надежностью. Резонансные лампы инертных газов — криптона и ксенона — излучают практически по две резонансных линии, причем интенсивность длинноволновых линий на 1—2 порядка выше, чем коротковолновых [42]. Квантовый выход излучения таких источников составляет 10^{14} — 10^{16} квант/с за окном лампы. В таких лампах используется смесь газов Не—Кг или Не—Хе при давлении Кг или Хе 0,12—0,06 мм рт. ст., позволяющая получить несамо обращающиеся резонансные линии Кг и Хе, в присутствии которых Не не возбуждается [43]. Современные модификации криptonовых и ксеноновых резонансных ламп, разработанные в СССР, описаны в [44]. Мощности, потребляемые такими лампами, не превышают 1—2 Вт.

В хроматографах ряда зарубежных фирм, оснащенных фотоионизационными детекторами, используются резонансные лампы фирмы «HNU Systems» криptonового, ксенонового и аргонового наполнения. Эти лампы различают по величинам так называемой номинальной энергии. Значения номинальной энергии не определяют энергию фотонов, излучаемых лампой, и являются условным обозначением, определяющим тип лампы. Известны лампы с номинальными энергиями 8,3; 9,5; 10,0; 10,2; 10,9 и 11,7 эВ. Детекторы с соответствующими лампами называют ФИД-8,3; ФИД-10,0 и т. п. В [45] приведено распределение энергии излучения в линейчатых спектрах ламп с номинальными энергиями 8,3; 9,5; 10,2 и 11,7 эВ, полученные с помощью вакуумного УФ-спектрометра. Монохроматичной из этих ламп является лишь лампа с номинальной энергией 8,3 эВ. Остальные лампы излучают не менее двух линий. Интенсивности излучаемых линий в диапазоне рабочих токов не зависят от величины тока лампы. Лампа с номинальной энергией 11,7 эВ имеет оптическое окошко из фторида лития. Срок ее службы составляет несколько сотен часов [46].

В [47] было предложено использовать в качестве источника излучения ФИД безэлектродные лампы СВЧ-разряда. Позднее был создан [48, 49] переносной хроматограф, оснащенный ФИД с лампой СВЧ-разряда.

При разработке ионизационных камер ФИД возникают довольно серьезные специфические проблемы, связанные с герметизацией камеры, уменьшением влияния фотоэффекта, устранением загрязнения окошка и др. Принципиально важным является вопрос об объеме детектора, в составе капиллярного хроматографа. Первый серийно выпускаемый ФИД имел объем ионизационной камеры 150 мкл [32] (рис. 3). Объем модифицированного детектора той же серии составляет 175 мкл [50]. Такой объем не является оптимальным при работе с капиллярными колонками, хотя и позволяет обеспечить высокую чувствительность детектирования.

Работы в области уменьшения объема детектора идут как в направлении уменьшения физического (полного) объема, так и в направлении уменьшения эффективного объема, отвечающего за формирование сигнала.

Уменьшение физического объема ионизационной камеры сопряжено с трудностями обеспечения герметичности и высокой чувствительности, однако такое уменьшение позволяет работать при меньших напряжениях на поляризующем электроде и с малыми расходами газа поддува. Последнее важно, поскольку ФИД является концентрационным детектором.

Сообщается о детекторе с физическим объемом 50 мкл, работающем с поддувом 2—3 мл/мин [51]. Имеются данные о работе ФИД вообще без поддува. Так, приведены экспериментальные результаты исследования влияния объема фотоионизационного детектора на размывание хроматографических пиков ацетона [52]. На рис. 4 воспроизведены дан-

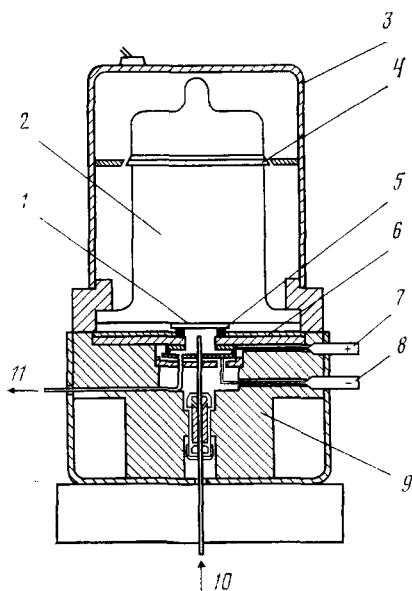


Рис. 3

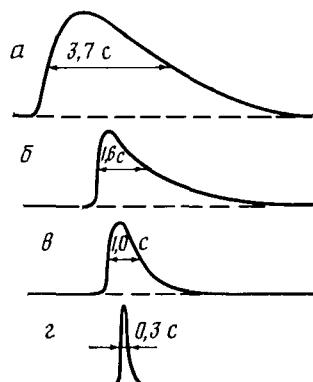


Рис. 4

Рис. 3. Конструкция фотоионизационного детектора системы «HNU Systems». 1 — окно для вывода излучения, 2 — вакуумная УФ-лампа, 3 — корпус лампы, 4 — электрод, 5 — уплотнение Kalrez, 6 — графитовое уплотнение, 7 — измерительный электрод, 8 — поляризующий электрод, 9 — нагреваемый блок, 10 — вход газа; 11 — выход газа

Рис. 4. Хроматографические пики ацетона, полученные на ФИД с объемом камеры 225 (a), 150 (б), 50 (в) мкл и на ДИП (г)

ные из работы [52], полученные для детекторов с объемами 225; 150 и 50 мкл, а также для пламенно-ионизационного детектора (ДИП). Из рисунка видно, что полностью устранить размывание не удалось даже в детекторе с объемом 50 мкл.

Проведена оценка эффективности хроматографической системы, в которой последовательно соединены ФИД с объемом³ 50 мкл и ДИП. Потеря эффективности по сравнению с непосредственным включением ДИП к выходу хроматографической колонки в пересчете на число теоретических тарелок составляет менее 10% [53]. Сообщается также о детекторе с объемом 37 мкл; не требующем поддува [45]. В одном из вариантов флюидной хроматографии исследовались конструкции ФИД с объемами 70 и 7 мкл [54].

Уменьшение эффективного объема детектора достигается за счет уменьшения облучаемой области и организации «экранирующего» поддува. В работах [55, 56] эффективный объем детектора составлял 1 и 10 мкл соответственно. Поддув в [54] поддерживался на уровне 8—10 мл/мин, что близко к расходам поддува в 10—15 мл/мин, используемым при работе с серийным детектором объемом 150 мкл [57, 58].

Для изготовления корпуса ионизационной камеры используют материалы с предельно большим удельным сопротивлением и низкой пористостью: фторопласт [47, 59], нитрид бора [53], специальное стекло [55]. Для обеспечения фонового тока на уровне 10^{-11} А при напряжении питания детектора ~100 В удельное сопротивление изоляторов должно составлять величину порядка 10^{13} Ом·см. При температуре до 200°С пригоден фторопласт. Керамика более термостойка, однако ее сопротивление при повышении температуры до 300—400°С существенно падает, что вызывает увеличение фонового тока, уровня шумов и соответственно ухудшает характеристики детектора. В монографии [60] приведены

³ Объем в 50 мкл назван в работе эффективным, хотя поддув в детектор не производится.

значения удельного сопротивления ρ_V для нескольких типов керамики при 20 и 500° С. Наиболее приемлема керамика на основе Al_2O_3 , обладающая к тому же низкой пористостью (табл. 2).

При последовательном соединении ФИД с другими детекторами важное значение приобретает проблема его герметичности. Решается она в основном традиционно, с применением уплотнения между ионизационной камерой и лампой. Предельной для такой конструкции с использованием перфторированной резины является температура 300° С [45].

Таблица 2

Удельное сопротивление различных видов керамики [60]

Тип керамики	ρ_V , Ом·см	
	20° С	500° С
Al_2O_3	10^{14}	10^{12}
$2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$	10^{14}	10^{10}
$\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	10^{14}	10^{11}
MgO	10^{14}	10^{12}
BeO	10^{14}	10^{12}

В работе [61] предложено для обеспечения герметичности вводить в конструкцию ФИД дополнительное окошко, приклеенное к корпусу ионизационной камеры. Недостатком этой конструкции является ослабление потока излучения в камере, а также невозможность устранения загрязнения дополнительного окошка. Предложено также уплотнять окошко из MgF_2 с камерой с помощью конического уплотнения [62]. Герметизация соединения между корпусом и окошком, а также между керамическим корпусом и электродами может быть обеспечена с помощью диффузионно твердеющих припоев [63]. Для повышения максимальной рабочей температуры детектора в [64] было предложено отказаться от герметизации ионизационной камеры, чтобы обеспечить выход газа через зазор между корпусом детектора и оптическим окошком.

В ионизационной камере ФИД наиболее часто используют коаксильную систему электродов. В такой системе центральный электрод, как правило, подвергается воздействию ВУФ-излучения, что увеличивает фоновый ток. Экранирование электродов от прямого действия излучения позволило снизить фоновый ток на 3 порядка [53].

Поиск оптимальной конфигурации электродов, при которой достигается наибольший сигнал, проведен в работе [55]. Возможность существования такой конфигурации может быть связана с тем, что камера работает в режиме, далеком от насыщения. Смысл оптимизации состоит в обеспечении максимальной чувствительности при малых напряжениях питания детектора, когда отсутствуют процессы газового усиления и невелики утечки по изоляции.

Ниже показано, как влияет природа газа-носителя на чувствительность ФИД с лампой 10,2 эВ при детектировании бензола [65]:

Газ-носитель	воздух	Ar	CO_2	N_2	CF_4	He	CO
Отклик (в отн. ед.)	0,542	1,401	0,285	1,00	1,01	0,987	1,07

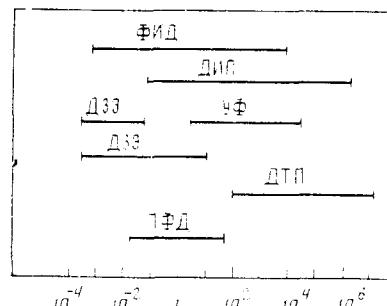
Предполагают, что за уменьшение отклика ФИД ответственны следующие процессы: захват электронов, образованных в результате фотоионизации, газом-носителем; адсорбция УФ-излучения газом-носителем; деэнергизация анализируемых компонентов при соударении их с молекулами газа-носителя, имеющими колебательные и вращательные уровни. Наибольший отклик ФИД при использовании аргона объясняется [65] высокой скоростью дрейфа электронов (v_e) в этом газе, что снижает потери на рекомбинацию по сравнению с He или N_2 . Однако в аргоне v_e больше, чем в He или N_2 только при $E/P < 10^{-2}$ В/(см·мм рт. ст.) (E — напряженность электрического поля между электродами ионизационной камеры) [66]. В реальных условиях, где $E/P > 10^{-1}$ В/(см·мм рт. ст.) величина v_e в аргоне меньше, чем в He или N_2 . Причиной повышенных значений v_e в Ar может являться более высокая чувствительность его к мо-

лекулярным примесям [66]. Наличие последних (в том числе и ионизируемых) приводит к уменьшению электронной температуры и увеличению v_e .

Флуктуационные шумы ФИД представляют серьезную проблему. Природа шума определяется в основном изменением фототока в зависимости от состава газа в детекторе и загрязнением изоляционных элементов, вызывающим утечки [45, 67]. Повышенный уровень шума ФИД (по сравнению с ДИП) не позволяет в полной мере использовать его важнейшее преимущество — высокую чувствительность [67].

Некоторые характеристики ФИД с раздельными объемами излучения и детектирования приведены в табл. 3.

Из табл. 3 следует, что по своим характеристикам детекторы близки. ФИД фирмы «HNU Systems» выделяется большим линейным диапазоном. Порог детектирования и линейный диапазон ФИД представлены на рис. 5, здесь же для сравнения приведены аналогичные данные для ДИП электронозахватного (ЭЗД), пламеннофотометрического (ПФД) и ультрафиолетового (УФ) детекторов.



Линейный динамический диапазон (нг)

Рис. 5. Линейная динамическая область некоторых способов детектирования [7]

V. ОТКЛИК ФОТОИОНИЗАЦИОННОГО ДЕТЕКТОРА

Величина отклика ФИД зависит от эффективного сечения фотоионизации σ_i , которое определяется энергией ионизирующих фотонов и характеристиками анализируемого вещества.

Зависимость σ_i от энергии ионизирующих фотонов E_ϕ имеет сложный характер. Для ее оценки можно использовать кривые эффективности фотоионизации (КЭФ) $\eta(E_\phi)$, полученные, например, с помощью фотоионизационной масс-спектрометрии [9]. Эти зависимости привлекались для качественного объяснения влияния энергии фотонов на величину отклика [69]. Однако количественно оценить отклики ФИД с помощью КЭФ невозможно из-за разной интенсивности ламп и немонохроматичности излучения.

Отклик ФИД в первом приближении можно оценивать с помощью величины $(E_\phi - E_{ii})$, где E_{ii} — энергия ионизации вещества. Для немонохроматических ламп следует учитывать не только наиболее интенсивную, но и другие линии. Если величина $E_\phi - E_{ii}$ достаточно велика (1—2 эВ и более), ионизация происходит на участке КЭФ, далеком от порогового значения, где зависимость $\eta(E_\phi)$ для многих веществ имеет плато. При этом величина отклика не зависит от E_{ii} [69]. Если же разность $E_\phi - E_{ii}$ невелика (доли электронвольт), то ионизация происходит в припороговой области КЭФ, а значит и величина отклика зависит от близости E_{ii} к порогу фотоионизации или, для данной E_ϕ , от величины E_{ii} . Большая

Таблица 3

Характеристики ФИД с раздельными объемами излучения и детектирования

Газ насыщения лампы	Фоновый ток $I_\phi \cdot 10^{11}$, А	Шум $I_\text{ш} \cdot 10^{14}$, А	Предел детектирования по бензолу	Максимальная рабочая температура, °С	Объем детектора, мкл	Линейный динамический диапазон	Ссылки
H ₂ , Ar, Kr, Xe	1,4	4	$2 \cdot 10^{-12}$ г	300	175 50	10^7	[50]
H ₂	2	—	$0,6 \cdot 10^{-12}$ г	200	1	—	[55]
H ₂	—	2	$0,5 \cdot 10^{-12}$ г	220	10	10^5	[56]
H ₂	2	5	$0,67 \cdot 10^{-14}$ г/с	300	—	10^6	[68]

разность $E_\phi - E_u$ имеет место при использовании лампы с номинальной энергией 11,7 эВ, 71,1% излучения которой приходится на фотоны с энергией 11,62 эВ. Отклик ФИД на алканы, олефины и ароматические углеводороды в этом случае примерно одинаков. Малая величина разности $E_\phi - E_u$ характерна для большого числа соединений различных классов при использовании лампы с номинальной энергией 10,2 эВ (в спектре присутствуют фотоны с энергией 10,03 и 10,64 эВ). Необходимо заметить, что при $(E_\phi - E_u) < 0$ может наблюдаться сигнал, обусловленный удалением электронов с колебательных уровней, возрастающий с ростом температуры пропорционально $\exp[-(E_\phi - E_u)/kT]$, где k — постоянная Больцмана. Попытка связать величину отклика ФИД с числом π-электронов, участвующих в образовании кратных углерод-углеродных связей, была осуществлена в [70], однако выводы, сделанные авторами [70], были подвергнуты серьезной критике [37].

Экспериментально установлено, что высокую чувствительность ФИД проявляет к ароматическим углеводородам, обладающим небольшими значениями потенциала ионизации. Практически удобно определять абсолютную чувствительность и предел детектирования ФИД по бензолу (см. табл. 4 и 5). Были измерены [71] молярные коэффициенты чувствительности $K_{i,m}$ большого числа органических соединений по отношению к бензолу (табл. 4).

$$K_{i,m} = (S_i/S_{ct}) (c_{ct}/c_i),$$

где S_i и S_{ct} — площадь пика i -го вещества и бензола, c_i и c_{ct} — концентрация (в нмоль/мл) i -го вещества и бензола в модельной смеси соответственно.

Для измерений использовали ФИД модели Р1-51-02 фирмы «HNU Systems», снаженный УФ-лампой с номинальной энергией 10,2 эВ.

Как видно из табл. 4, молярная чувствительность ФИД увеличивается с ростом числа атомов углерода в молекуле в пределах гомологического ряда. Для n -алканов справедливо линейное уравнение

$$K_{i,m} = 0,715n - 0,475.$$

Для нормальных алифатических соединений с различными функциональными группами, имеющих одинаковое число атомов углерода, характерна следующая последовательность изменения $K_{i,m}$: алканы < спирты ≤ метиловые эфиры < этиловые эфиры < альдегиды < 2-кетоны < < 3-кетоны. Разветвления в углеродной цепи молекулы, наличие в молекуле насыщенных циклов или двойных связей способствует увеличению, а присутствие нитрогрупп — уменьшению отклика ФИД.

Для практических целей групповой идентификации очень важна высокая чувствительность ФИД к особенностям углеродного скелета органических соединений. Следует отметить, что поскольку селективность ФИД изменяется в зависимости от величины $(E_\phi - E_u)$, ее можно регулировать использованием УФ-ламп с разной номинальной энергией.

Так, например, при использовании лампы с номинальной энергией 11,7 эВ молярные коэффициенты чувствительности для бензола, циклогексана и циклогексена были примерно одинаковыми [72], а при использовании лампы 10,2 эВ отклики ФИД на циклогексан и циклогексен составили соответственно 15 и 30 % от отклика на бензол [57]. По данным работы [16], сигнал ФИД с лампой 11,7 эВ на арене в среднем на 30 % превышал сигнал на алканы. С лампой 10,2 эВ чувствительность ФИД к аренам оказалась уже в 5 раз выше [73].

На детальные исследования связи $(E_\phi - E_u)$ с относительными коэффициентами чувствительности и разработку методик определения необходимых соединений на фоне других веществ, присутствующих в больших количествах, мешающее действие оказывают немонохроматичность излучения некоторых ламп, вероятное изменение распределения энергии излучения с изменением температуры ФИД и сильные различия в интенсивности излучения ламп разных номинальных энергий. О последнем факторе можно иметь представление, сопоставив чувствительности

Таблица 4

Относительная чувствительность ФИД-10,2 к органическим соединениям [71]

Вещество	K_i, M	Вещество	K_i, M
<i>n</i>-Алканы		Кетоны	
Гептан	0,032	Ацетон	0,35
Октан	0,080	Бутанон-2	0,40
Нонан	0,14	Пентанон-2	0,45
Декан	0,23	Пентанон-3	0,54
Ундекан	0,30	Гексанон-2	0,52
Додекан	0,37	Гептанон-2	0,59
Тридекан	0,46	Гептанон-3	0,68
Тетрадекан	0,53	Гептанон-4	0,70
Пентадекан	0,59	Октанон-2	0,71
Гексадекан	0,71	Октанон-3	0,73
Гептадекан	0,72	Нонанон-2	0,78
Октадекан	0,79	Нонанон-5	0,82
Нонадекан	0,86	3-Метилбутанон-2	0,58
Эйкозан	0,93	3-Метилпентанон-2	0,60
Генэнкозан	1,03	2-Метилпентанон-3	0,62
Докозан	1,13	4-Метилгексанон-2	0,62
Изоалканы и циклоалканы		5-Метилгексанон-2	0,65
2,2-Диметилбутан	0,037	3-Метилгептанон-2	0,72
2,3-Диметилбутан	0,032	5-Метилгептанон-3	0,75
2-Метилпентан	0,011	3,3-Диметилбутанон-2	0,65
3-Метилпентан	0,027	2,4-Диметилпентанон-3	0,70
2,4-Диметилпентан	0,080	2-6-Диметилгептанон-4	0,81
2,3-Диметилпентан	0,10	Циклопентанон	0,57
3-Метилгексан	0,075	Циклогексанон	0,62
2,4- и 2,5-Диметилгексан	0,15	2-Метилциклогексанон	0,66
2,2,4-Триметилпентан	0,21	3-Метилциклогексанон	0,66
2,3,4-Триметилпентан	0,22	4-Метилциклогексанон	0,63
3-Метилгептан	0,13	Бутадион-2,3	0,45
2,2,5-Триметилгексан	0,26	Альдегиды	
Циклогексан	0,18	Бутаналь	0,30
Метилциклогексан	0,28	Пентаналь	0,36
Декагидронафталин	1,04	Гексаналь	0,41
Алкены, диены, алкины		Гептаналь	0,45
3-Метилбутен-1	0,52	Октаналь	0,49
<i>n</i> -Гептен-1	0,54	Нонаналь	0,53
<i>n</i> -Гептен-2	0,51	Спирты	
<i>n</i> -Гептен-3	0,58	Бутанол-1	0,023
<i>n</i> -Октен-1	0,55	Пентанол-1	0,053
<i>n</i> -Нонен-1	0,58	Гексанол-1	0,086
<i>n</i> -Децен-1	0,67	Гептанол-1	0,12
<i>n</i> -Ундецен-1	0,70	Октанол-1	0,16
<i>n</i> -Додецен-1	0,73	Нонанол-1	0,20
<i>n</i> -Тридекен-1	0,81	Деканол-1	0,25
<i>n</i> -Тетрадецен-1	0,87	Ундеканол-1	0,29
<i>n</i> -Пентадецен-1	0,92	Додеканол-1	0,36
<i>n</i> -Гексадецен-1	0,99	Изобутанол	0,029
<i>n</i> -Гептадецен-1	1,06	Изопентанол	0,057
<i>n</i> -Октадецен-1	1,10	трет-Пентанол	0,054
<i>n</i> -Нонадецен-1	1,17	Гексен-3-ол-1	0,46
Декадиен-1,9	1,07	Бутандиол-1,4	0,40
<i>n</i> -Октин-2	2,75	Сложные эфиры	
Галогенпроизводные алифатических углеводородов		Метилпропионат	0,016
1-Бромбутан	0,066	Метилбутаноат	0,039
1-Иодбутан	1,93	Метилпентаноат	0,082
1,2-Дибромбутан	0,081	Метилгексаноат	0,096
Гексахлорциклогексан	0,027	Метилгептаноат	0,14
Гексахлорцикlopентадиен	0,88	Метилоктаноат	0,15
Гексахлорбутадиен-1,3	1,34	Метилнонаноат	0,26
		Метилдеканоат	0,33
		Метилдодеканоат	0,48
		Метилтетрадеканоат	0,66
		Метилгексадеканоат	0,82

Таблица 4 (окончание)

Вещество	K_i, M	Вещество	K_i, M
Сложные эфиры			
Этилацетат	0,020	3, 3', 4, 4'-Тетрахлордифенил	2,96
Этилбутаноат	0,15	2, 2', 4, 5, 5'-Пентахлордифенил	2,45
Этилгексаноат	0,24	2, 2', 3, 4, 5'-Пентахлордифенил	2,80
Этилоктаноат	0,32	2, 2', 3, 4, 5, 6'-Гексахлордифенил	2,55
Этилдеканоат	0,51	2, 2', 4, 4', 5, 5'-Гексахлордифенил	2,60
Этилдодеканоат	0,70		
Пропилацетат	0,025		
Пропилбутаноат	0,21		
Бутилацетат	0,044		
Ароматические углеводороды			
Бензол	1,00	Диметилфталат	0,56
Толуол	1,09	Дизтилфталат	0,87
<i>o</i> -Ксиол	1,14	Ди- <i>n</i> -бутилфталат	1,06
<i>m</i> -Ксиол	1,15	Ди-(2-этилгексил)фталат	1,78
<i>n</i> -Ксиол	1,20	Бутилбензилфталат	1,78
Кумол	1,22		
<i>n</i> -Цимол	1,27		
Мезитилен	1,27		
Этилбензол	1,16		
<i>n</i> -Пропилбензол	1,21		
<i>n</i> -Бутилбензол	1,27		
<i>n</i> -Гексилбензол	1,29		
<i>n</i> -Октилбензол	1,52		
<i>n</i> -Децилбензол	1,69		
Нафталин	1,97		
Дифенил	1,88		
Антрацен	2,44		
Фенантрен	2,50		
1,2-Бензантрацен	2,46		
<i>n</i> -Терфенил	2,20		
Пирен	3,02		
Хризен	2,96		
Трифенилен	3,08		
Флуорен	2,08		
Флуорантен	2,85		
Аценафттен	3,06		
Галогенбензолы			
Хлорбензол	1,30		
1,3-Дихлорбензол	1,42		
1,4-Дихлорбензол	1,39		
1,2-Дихлорбензол	1,30		
1,3,5-Трихлорбензол	1,26		
1,2,4-Трихлорбензол	1,20		
1,2,3-Трихлорбензол	1,44		
1,2,4,5-Тетрахлорбензол	1,28		
1,2,3,4-Тетрахлорбензол	1,40		
Пентахлорбензол	1,32		
Гексахлорбензол	1,25		
Бромбензол	1,82		
Иодбензол	2,50		
1-Хлор-2-фторбензол	0,98		
Полихлордифенилы			
2,3-Дихлордифенил	2,18		
4,4'-Дихлордифенил	2,47		
2',3,4-Трихлордифенил	2,40		
2,2',5,5'-Тетрахлордифенил	2,43		
2,3',4',5-Тетрахлордифенил	2,39		
Полихлордифенилы			
3, 3', 4, 4'-Тетрахлордифенил			
2, 2', 4, 5, 5'-Пентахлордифенил			
2, 2', 3, 4, 5'-Пентахлордифенил			
2, 2', 3, 4, 5, 6'-Гексахлордифенил			
2, 2', 4, 4', 5, 5'-Гексахлордифенил			
Фталаты			
Диметилфталат			
Дизтилфталат			
Ди- <i>n</i> -бутилфталат			
Ди-(2-этилгексил)фталат			
Бутилбензилфталат			
Фенолы			
Фенол			
<i>n</i> -Крезол			
2,4-Диметилфенол			
2-Хлорфенол			
3-Хлорфенол			
4-Хлорфенол			
2,3-Дихлорфенол			
2,4-Дихлорфенол			
2,5-Дихлорфенол			
2,6-Дихлорфенол			
3,4-Дихлорфенол			
3,5-Дихлорфенол			
2,3,4-Трихлорфенол			
2,3,5-Трихлорфенол			
2,3,6-Трихлорфенол			
2,4,5-Трихлорфенол			
2,4,6-Трихлорфенол			
3,4,5-Трихлорфенол			
2,3,4,5-Тетрахлорфенол			
2,3,4,6-Тетрахлорфенол			
2,3,5,6-Тетрахлорфенол			
Пентахлорфенол			
2-Хлор-5-гидрокситолуол			
Органические соединения с различными функциональными группами			
Нитробензол			0,29
4-Нитрофенол			0,29
4-Фтор-4-нитробензол			0,15
2,4-Динитрофенол			0,094
2,4-Динитротолуол			0,062
Анилин			1,13
Пиридин			0,50
Бензойная кислота			0,50
Бензальдегид			0,96
Мезитиоксид			0,61
Ацетофенон			0,94
1,2-Диметоксибензол			1,19
Дифенилоксид			2,40
Дибензо- <i>n</i> -диоксин			0,86
Дибензотиофен			0,93
4-Бромдифенилоксид			1,31
2-Хлорнафталин			3,30
Тетрагидрофуран			2,04
Диэтиловый эфир			0,39
			0,36

ФИД с лампами 8,3, 9,5, 10,2 и 11,7 эВ к полиалкилированным аренам и бензолу, которые относятся как 1:(10—20):(100—400):20 соответственно [51, 57]. Большая интенсивность излучения оказалась решающей в уменьшении пределов детектирования бензола, бутадиена, сероуглерода, трихлорэтилена ФИД с лампой 10,2 эВ по сравнению с лампой 11,7 эВ. Чувствительность ФИД к *n*-бутану зависит главным образом от величины ($E_{\Phi} - E_n$), поэтому она в 7 раз выше у ФИД с лампой 11,7 эВ [74]. Следует также считаться с влиянием изменения интенсивности излучения одной и той же лампы на относительные коэффициенты чувствительности ФИД. Найдено [75], что увеличение интенсивности излучения лампы 10,2 эВ в 1,6 раза привело к росту отношений откликов алканов C_4-C_5 к толуолу на 30—40 %. Для алканов и алкилбензолов эти изменения существенно меньше.

Для определения микропримесей важное значение имеет пороговая чувствительность детектора или предел детектирования (ПрД). Обычно на практике пороговую чувствительность детектора выражают количеством вещества (в граммах или молях), вызывающим сигнал детектора (высота хроматографического пика), в 2—5 раз больший шума нулевой линии. Хотя эта величина определяется характеристиками всей хроматографической системы и условиями анализа (а именно объемом хроматографического пика на выходе из колонки, скоростью его прохождения через детектор и величиной потока газа-поддува и т. д.), тем не менее данные табл. 5 содержат полезную информацию о реальных результатах, полученных с ФИД в анализе следовых количеств веществ. Для удобства сопоставления данных табл. 5 и 4 пределы детектирования в табл. 5 выражены в граммах и молях. Как видно из табл. 5, ПрД на уровне пикограмм достигнут для легких ароматических углеводородов, алканов, аминов, на уровне десятков пикограмм — для меркаптанов, сульфидов, хлоралканов и хлоралкенов, нитрозоаминов, стероидов, некоторых полиаренов, неорганических газов. Для барбитуратов и производных анилина, за исключением нитроанилинов, ПрД, видимо, можно уменьшить, улучшая эффективность газохроматографического разделения.

Выбор лампы с определенной номинальной энергией зависит от состава пробы, целей и условий анализа. Например, при определении веществ со сравнительно малыми временами удерживания в смесях с большим количеством полярного растворителя (метанол, фреон 11, хлористый метилен, ацетонитрил) целесообразно использовать ФИД с лампой 10,2 эВ, который слабо чувствителен к таким растворителям. Благодаря этому уменьшается «хвост» растворителя и увеличивается точность определения веществ, элюирующих вблизи пика растворителя.

Фотоионизационный детектор может быть использован для работы в режимах, при которых формирование полезного сигнала осуществляется за счет захвата электронов [92, 93] или поглощения излучения [94].

Специфика работы в этих режимах состоит в том, что создается большой ($10^{-8}-10^{-9}$ А) фоновый ток, возникающий благодаря ионизации дополнительного газа-поддува, подаваемого в ионизационную камеру и ионизируемого излучением лампы. Полезный сигнал формируется за счет уменьшения фонового тока.

При работе ФИД в режиме электронного захвата в [93] была достигнута пороговая величина детектирования гептаклордициклогептадиена (гептаклора) 10^{-12} г.

В работе [94] с помощью ФИД определяли легкие углеводороды, обладающие большими коэффициентами поглощения в вакууме в УФ-области спектра. Предел детектирования по метану составил $8 \cdot 10^{-7}\%$.

Работа детектора в режиме формирования отрицательного сигнала за счет уменьшения фонового тока улучшает селективность и расширяет возможности фотоионизационного метода детектирования, так как позволяет, например, регистрировать некоторые вещества, энергия ионизации которых существенно превышает энергию излучаемых фотонов.

Таблица 5

Пределы детектирования ФИД

Соединение	Пределы детектирования						Ссылки
	пг	фмоль	Энергия лампы, эВ	Тип колонки*	Фирма-изготовитель ФИД **		
1	2	3	4	5	6	7	
Пропан	200	4,5·10 ³	11,7	H	«HNU Systems»	[46]	
<i>n</i> -Бутиан	260	4,5·10 ³	10,2	K	»	[76]	
	181	3,1·10 ³	10,2	MkH	»	[74]	
	26	446	11,7	MkH	»	[74]	
<i>n</i> -Пентан	161	2,2·10 ³	10,2	K	»	[76]	
<i>n</i> -Гексан	15	171	10,2	K	—	[55]	
<i>n</i> -Ентан	9,0	90	10,2	K	—	[55]	
<i>n</i> -Октан	7,5	66	10,2	K	—	[55]	
<i>n</i> -Нонан	458	4,0·10 ³	10,2	K	«HNU Systems»	[76]	
<i>n</i> -Декан	6,7	52	10,2	K	—	[55]	
Пропилен	5,1	36	10,2	K	«HNU Systems»	[74]	
	5,6	134	10,2	MkH	»	[74]	
	37	839	11,7	MkH	»	[74]	
Бутилен	22	536	10,2	K	»	[76]	
Гексен-2	30	536	10,2	K	—	[55]	
Гептен-2	1,6	19	10,2	K	—	[55]	
Октен-1	1,3	13	10,2	K	—	[55]	
Нонен-1	2,4	19	10,2	K	—	[55]	
Дециен-1	2,7	21	10,2	K	—	[55]	
Бутадиен	2,1	15	10,2	K	—	[55]	
	1,7	31	10,2	MkH	«HNU Systems»	[74]	
Бромистый метил	12	224	11,7	H	»	[74]	
Хлористый метил	10	105	10,9	MkH	«Photovac Inc.»	[77]	
Хлористый метилен	11	224	11,7	MkH	»	[74]	
1,1,1-Трихлорэтан	190	2,2·10 ³	10,2	K	«HNU Systems»	[76]	
Трихлорэтилен	60	446	11,7	MkH	»	[74]	
	18	137	10,2	MkH	»	[74]	
	90	685	11,7	MkH	»	[74]	
Винилхлорид	30	228	10,2	K	»	[76]	
	4	64	10,2	H	»	[31]	
Тетрахлорэтилен	50	800	10,2	K	»	[77]	
Формальдегид	37	223	10,2	K	»	[76]	
Метилмеркаптан	20	417	10,2	H	»	[46]	
Этилмеркаптан	20	323	10,2	H	»	[71]	
Пропилмеркаптан	20	263	10,2	H	»	[78]	
<i>транс</i> -Бутилмеркаптан	20	222	10,2	H	»	[78]	
<i>эптор</i> -Бутилмеркаптан	20	222	10,2	H	»	[78]	
<i>н</i> -Бутилмеркаптан	60	667	10,2	H	»	[78]	
Диметилсульфид	20	323	10,2	H	»	[78]	
Диметилимин	22	234	10,2	H	»	[78]	
	5	161	10,2	H	»	[78]	
Диметилнитрозамин	100	1,3·10 ³	10,2	K	»	[79]	
Этилбутилинитрозамин	100	769	10,2	K	»	[79]	
Нитробипиридинол	50	500	10,2	K	»	[79]	
Нитрогентан	>10 ⁶	>8,5·10 ⁶	10,2	H	»	[80]	
	>10 ⁶	>7,8·10 ⁶	10,2	H	»	[80]	
Бензол	5	64	10,2	H	—	[81—82]	
	0,6	7,7	10,2	K	—	[55]	
	0,8	10	10,9	H	«Photovac Inc.»	[83]	
	20	256	10,9	K	«HNU Systems»	[84]	
	0,7	9,0	10,2	MkH	»	[74]	
	1,1	14	10,2	H	»	[85]	
	2,0	26	10,2	H	»	[31]	
	7,0	90	11,7	MkH	»	[73]	
	18	225	10,2	K	»	[74]	
	1,2	13	10,2	H	»	[76]	
	1,2	13	10,9	H	«Photovac Inc.»	[83]	
	0,8	8,7	10,2	K	—	[55]	
	1,3	12	10,2	K	—	[55]	
	4,2	40	10,9	H	«Photovac Inc.»	[83]	
	4,2	40	10,9	H	»	[83]	
Толуол							
Этилбензол							
o-Кситол							

Таблица 5 (продолжение)

Соединение	Предел детектирования		Энергия лампы, эВ	Тип колонки *	Фирма-изготовитель ФИД **	Ссылки
	пг	фмоли				
1	2	3	4	5	6	7
<i>o</i> -Ксиол	1,3	42	10,2	K	—	[55]
<i>m</i> -Ксиол	4,3	41	10,9	H	«Photovac Jnc.»	[83]
<i>n</i> -Ксиол	4,3	41	10,9	H	»	[83]
Изопропилбензол	2,8	26	10,2	H	«HNU Systems»	[85]
Антрацен	1,8	15	10,2	K	—	[55]
Нафталин	25	140	10,2	K	—	[53]
Полиарены $C_{10}-C_{15}$ и их моноклорпроизводные	10	78	10,2	H	«HNU Systems»	[86]
Полиарены $C_{10}-C_{18}$	50—100		10,2	H	»	[36]
Фенол	(0,2—1) · 10^3		10,2	MкН	»	[87]
Анилин	80	851	10,2	H	»	[88]
2-Хлоранилин	900	$9,7 \cdot 10^3$	10,2	K	»	[89]
4-Броманилин	700	$7,5 \cdot 10^3$	9,5	K	»	[89]
2,4,5-Трихлоранилин	100	787	10,2	K	»	[89]
2,4,5-Трихлоранилин	600	$4,7 \cdot 10^3$	9,5	K	»	[89]
2-Нитроанилин	1,4 · 10^3	$8,1 \cdot 10^3$	9,5	K	»	[89]
3-Нитроанилин	200	$1 \cdot 10^3$	10,2	K	»	[89]
2,4-Динитроанилин	800	$4,1 \cdot 10^3$	9,5	K	»	[89]
2-Нитротолуол	900	$6,5 \cdot 10^3$	10,2	K	»	[89]
2,6-Динитротолуол	1,3 · 10^3	$9,4 \cdot 10^3$	9,5	K	»	[89]
2,4-Динитроанилин	2 · 10^3	$1,4 \cdot 10^4$	10,2	K	»	[89]
2,6-Динитротолуол	400	$7,2 \cdot 10^4$	9,5	K	»	[89]
2,4-Динитроанилин	2,8 · 10^3	$2,9 \cdot 10^3$	10,2	H	»	[80]
Андростерон	2,4 · 10^4	$1,5 \cdot 10^4$	10,2	H	»	[80]
Тестостерон	2,4 · 10^4	$5,5 \cdot 10^5$	10,2	K	»	[89]
Эстрон	62	228	10,2	K	»	[90]
Эстрадиол	69	253	10,2	K	»	[90]
Барбитал	150	815	10,2	H	»	[91]
Секобарбитал	400	$1,7 \cdot 10^3$	10,2	H	»	[91]
Гексобарбитал	200	847	10,2	H	»	[91]
Фенобарбитал	950	$4,4 \cdot 10^3$	10,2	H	»	[91]
Бутетал	500	$2,4 \cdot 10^3$	10,2	H	»	[91]
Пентобарбитал	450	$2 \cdot 10^3$	10,2	H	»	[91]
Тетраэтилсвииц	150	464	10,2	H	»	[32]
Сероводород	15	442	10,2	H	»	[31]
Фосфин	15	442	10,2	H	»	[7]
Аммиак	25	735	10,2	H	»	[31]
Арсин	20	588	10,2	H	»	[91]
Оксид азота	200	$1,2 \cdot 10^4$	10,2	H	»	[31]
Иод	200	$1,2 \cdot 10^4$	10,2	H	»	[91]
Хлор	25	321	10,2	H	»	[91]
Сероуглерод	$1 \cdot 10^4$	$1,4 \cdot 10^5$	11,7	H	«HNU Systems»	[91]
	3,4	45	10,2	MкН	»	[46]
	6,8	89	11,7	MкН	»	[74]
	30	395	10,2	H	»	[7]

* Принятые обозначения: Н — насадочная, К — капиллярная, МкН — микронасадочная колонка;
** прочерк означает — конструкция автора.

VI. ПРИМЕНЕНИЕ ФОТОИОНИЗАЦИОННОГО ДЕТЕКТОРА В ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ СМЕСЕЙ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Высокая чувствительность и селективность ФИД способствовали применению его прежде всего для определения примесей в сложных многокомпонентных системах. Особенно перспективен ФИД при анализе объектов окружающей среды: атмосферного воздуха, природных и сточных вод, почв, морских и озерных осадков и т. д.

Таблица 6

Характеристика аналитических методик с использованием ФИД

Объект анализа и величина пробы	Определяемые соединения, пределы обнаружения (ПрО), пределы детектирования (ПрД), эффективность применения ФИД	Подготовка пробы	Характеристики колонки	Температурный режим разделения	Газ-носитель, скорость потока	Характеристика ФИД	Ссылки
1	2	3	4	5	6	7	8
Воздух (20 л)	Бензол, алкилбензолы C ₇ —C ₉ , галогенбензолы: ПрО 5 мкг/м ³	Обогащение на трубке с Поропаком N, десорбция метанолом	Насадочная колонка 2,7 м×2 мм, 15% SF-96+6% OV-225 на хромосорбе WAW DMCS; 100/120 меш	Нагревание от 65 до 80° С (10 мин) со скоростью 3°/мин	N ₂ , 30 мл/мин	«HNU Systems», модель P-101 250° С	[96]
Воздух (1 л)	Бензол, н-бутан и трихлорэтилен: ПрО соответственно 2·10 ⁻¹¹ , 7·10 ⁻⁹ и 3·10 ⁻¹⁰ % (для лампы 10,2 эВ) и 2·10 ⁻¹⁰ , 1·10 ⁻⁹ и 1,5·10 ⁻⁹ % (для лампы 11,7 эВ). Другие углеводороды и галогенуглеводороды	Криогенное концентрирование на трубке со стеклянными шариками при —173° С	Микронасадочная колонка 9 м×0,8 мм, Дюропак н-C ₈ /Порасил-С; 100/120 меш	Нагревание от —103 до 47° С со скоростью 25°/мин, затем до 127° С со скоростью 2°/мин		«HNU Systems», модель PI 52, лампа 10,2 эВ 187° С, лампа 11,7 эВ 87° С; поддув N ₂ со скоростью 13 мл/мин	[74]
Воздух	Бензол и хлорбензол: ПрО 6,5·10 ⁻⁸ % и 2,5·10 ⁻⁷ % соответственно. Хлоралкены	Обогащение в пассивных ловушках с активированным углем, десорбция 5%-ным раствором CS ₂ в метаноле	Насадочная колонка 2,4 м×3 мм, 1% SP 1000 на Карбопаке В	Нагревание от 100° (10 мин) до 180° со скоростью 4°/мин	N ₂ , 30 мл/мин	«HNU Systems», лампа 10,2 эВ	[97, 98]
Воздух	Моно-, ди-, три-, тетрапента- и гексахлорбензолы: ПрО (0,7—1,2)·10 ⁻⁷ %	Обогащение на трубке с Амберлитом ХАД-2; десорбция CCl ₄	Насадочная колонка 3 м×3 мм; 0,5% ПЭГ 20 М + 5% Синерг С на хромосорбе W AW; 80/100 меш	Нагревание от 50° (3 мин) до 200° (6 мин) со скоростью 10°/мин	N ₂ , 18 мл/мин	«HNU Systems», лампа 10,2 эВ, 250° С	[99]
Воздух (1 мл)	Бензол, толуол, этилбензол, ксиолы: ПрО 2,5·10 ⁻⁸ , 3,2·10 ⁻⁸ , 9,4·10 ⁻⁸ и 9,7·10 ⁻⁸ % соответственно	Без обогащения	Насадочная колонка 1,5 м×3,1 мм, 5% SE-30 на хромосорбе G; 100/120 меш	Комнатная температура	Воздух, 15 мл/мин	«Фотовак» 10A10, лампа 10,9 эВ, комнатная температура	[83]

Воздух (1 мл)	Дибромэтилен и окись этилена: ПрО $5 \cdot 10^{-7}$ и $1 \cdot 10^{-5}$ % соответственно	Без обогащения	Насадочная колонка	Комнатная темпера- тура	Воздух	«Фотовак» 10A10, лампа 10,9 эВ, ком- натная температура	[100]
Воздух	Метилбромид (чувствительность определения с ФИД в ~ 100 раз выше, чем с ДИП)	»	Насадочная колонка 2 м \times 3 мм, Карбопак; 40/60 меш	32° С	Воздух, 10 мл/мин	«Фотовак» 10A10, лампа 10,9 эВ	[101]
Воздух	Формальдегид (чувствительность определения с ФИД в 33 раза выше, чем с ДИП)	»	Насадочная колонка 1,2 м \times 3 мм, Карбопак ВНТ	25° С	Воздух, 12 мл/мин	«Фотовак» 10A10, лампа 10,9 эВ	[102]
Воздух (5 мл)	Этил-, трет-бутил-, пропил- и втор-бутилмеркаптаны: ПрО 4 мкг/м ³ (бутилмеркаптан 12 мкг/м ³)	»	Насадочная колонка длиной 2,7 м, 15% SF-96+6% OV-225 на хромосорбе W AW DMCS	60° С	N ₂ , 30 мл/мин	«HNU Systems», лампа 10,2 эВ 200° С	[78]
Воздух (10 л)	Сероуглерод: ПрО $1 \cdot 10^{-5}$ %	Обогащение на трубке с активированным углем, десорбция ацетонитрилом	Насадочная колонка 0,75 м \times 2,1 мм, хромосорб 108; 80/100 меш	105° С	N ₂ , 30 мл/мин	«HNU Systems», 210° С	[103]
Вода	Бензол, толуол, ксиоллы, винилхлорид, ПрО 1 мкг/л	Газовая экстракция из 100 мл H ₂ O при 45° С, обогащение на трубке с Порапаком N, десорбция метанолом	Для аренов: насадочная колонка, 2 м \times 2 мм, 20% SE-30 на Газхроме Q; для винилхлорида: насадочная колонка 2 м \times 2 мм, Поропак T; 80/100 меш	Нагревание от 40 до 60° С со скоростью 3°/мин; для винилхлорида 90° С	He, 30 мл/мин	«HNU Systems», 200° С	[104]
Вода	Винилхлорид: ПрО 0,01 мкг/л	Анализ 5 мл из 60 мл равновесного пара над 100 мл воды при 56° С	Насадочная колонка 0,9 м \times 2 мм, хромосорб 104	90° С	He, 20 мл/мин	«HNU Systems», модель PI 52-02, лампа 10,2 эВ, 250° С	[77]
Вода (18 л)	Би- и трициклические арены и их хлорпроизводные: ПрО на уровне нг/л и мкг/л	Концентрирование методом ВЭЖХ на колонке с C ₁₈ -Корасилом II с элюированием фракций смесью H ₂ O и ацетонитрила	Насадочная колонка 2,4 м \times 2 мм, 1,5% SP 2250+1,95% SP 2401 на Супелкорте; 100/120 меш	182° С	N ₂ , 23 мл/мин	«HNU Systems», модель PI 51, 250° С; поддув N ₂ 10—75 мл/мин	[36]
Вода сточ- ная (1 л)	Анилин, галоген-, нитрогалоген-, нитро- и динитроанилины (количественный анализ затруднителен из-за сложности хроматограммы. Рекомендуется N/P-детектор)	Экстракция CH ₂ Cl ₂ очистка методом ЖХ на колонке с Флорисилем	Стеклянная капиллярная колонка 30 м \times 0,25 мм, SE-52	Нагревание от 80 до 230° С со скоростью 4°/мин	He, 30 см/с	«HNU Systems», модель PI 50, лампы 10,2 и 9,5 эВ, поддув He	[89]

Таблица 6 (окончание)

Объект анализа и величина пробы	Определяемые соединения, пределы обнаружения (ПрО), пределы детектирования (ПрД), эффективность применения ФИД	Подготовка пробы	Характеристики колонки	Температурный режим разделения	Газ-носитель, скорость потока	Характеристика ФИД	Ссылки
1	2	3	4	5	6	7	8
Сыворотка крови (10 мл)	Барбитураты и другие лекарственные вещества (чувствительность определения с ФИД в 8–16 раз выше, чем с ДИП)	Экстракция CCl_4 , отгонка растворителя, растворение остатка в ацетонитриле	Насадочная колонка $1,8 \text{ м} \times 2 \text{ мм}$, 3% OV-17 на Газхроме Q, дезактивированном H_3PO_4	Нагревание от 200 до 285° С со скоростью $12^\circ/\text{мин}$	N_2 , 19 мл/мин	«HNU Systems», модель PI 52-02, лампа 10,2 эВ	[105]
Кровь (5 г) Моча (20 г)	Моно-, ди-, три-, тетра-, пента- и гексахлорбензолы; ПрО в крови 3–19 нг/г, в моче 0,7–4,9 нг/г	Экстракция CCl_4 , очистка методом ЖХ на колонке с силикагелем	Насадочная колонка $1,8 \text{ м} \times 3 \text{ мм}$, 0,2% ПЭГ 40 М + 0,5% Синерг С на хромосорбе W AW	Нагревание от 60 (2 мин) до 180° С со скоростью $12^\circ/\text{мин}$	N_2 , 18 мл/мин	«HNU Systems», лампа 10,2 эВ, 250° С	[99]
Осадок (15 г)	Бензол, алкилбензолы, хлоралкены, галогенбензолы: ПрО 7 нг/г	Газовая экстракция при 120° С с концентрированием на трубке с Порапаком N, десорбция метанолом	Кварцевая капиллярная колонка $60 \text{ м} \times 0,25 \text{ мм}$, ДВ-5	Нагревание от 50 до 170° С (15 мин) со скоростью $4^\circ/\text{мин}$	He, 60 см/с	«HNU Systems», лампа 10,2 эВ, 220° С , поддув He со скоростью 8 мл/мин	[106]
Воздушная пыль (9,8 мг)	Три-, тетра- и пентациклические арены (рекомендован более селективный ФИД с лампой 8,3 эВ)	Вакуумная сублимация при 260° С с криогенным концентрированием в ловушке	Кварцевая капиллярная колонка $30 \text{ м} \times 0,32 \text{ мм}$, ДВ-5	Нагревание от 55 (10 мин) до 225° С (30 мин) со скоростью $10^\circ/\text{мин}$	He, 6 мл/мин	«HNU Systems», модель PI 52-02, лампа 9,5 эВ, 230° С , поддув He	[107]
Мясные продукты	Нитрозоамины (из-за сложности хроматограммы определение низких концентраций затруднено)	Экстракция, очистка методом ЖХ на колонке с силикагелем	Стеклянная капиллярная колонка $50 \text{ м} \times 0,32 \text{ мм}$, Тритон X-305	Быстрое нагревание от комнатной температуры (4 мин) до 60° С , затем нагревание до 160° С со скоростью $5^\circ/\text{мин}$	He	«HNU Systems», лампа 9,5 и 10,2 эВ, 250° С , поддув He	[79]

В табл. 6 приведены характеристики некоторых практических методик с использованием ФИД. Как видно из таблицы, основными компонентами воздуха, воды, определяемыми при помощи ФИД, являются бензол, алкилбензолы C_7 — C_8 , галогенпроизводные этих соединений, галогеналкены, полициклические ароматические углеводороды. Наиболее низкие пределы обнаружения (ПрО) бензола в воздухе с применением криогенного концентрирования составляют $2 \cdot 10^{-11}$ % (детектор фирмы «HNU Systems» с лампой 10,2 эВ) [74], а без концентрирования — $2,5 \cdot 10^{-8}$ % (детектор фирмы «Фотовак» с лампой 10,9 эВ) [83]. Эти цифры хорошо коррелируют, так как объем пробы в первом случае составлял 1 л, а во втором — 1 мл. Применение высокоэффективных капиллярных колонок и ФИД с объемом рабочей камеры 30—40 мкл при минимальной скорости поддува или даже при его отсутствии позволит еще больше снизить ПрО. Эффективным является применение ФИД для определения в воздухе и водных средах микропримесей алкилбензолов, хлоралканов, хлорбензолов, меркаптанов, сероуглерода, формальдегида. Для формальдегида на микропроцессорном газовом хроматографе 301Д фирмы «HNU Systems», снабженном ФИД с лампой 11,7 эВ, достигнут ПрО 10^{-8} % [95].

Вместе с тем повышенная чувствительность ФИД к соединениям некоторых классов иногда не компенсирует нечеткое газохроматографическое разделение. Так, использование ФИД с лампой 9,5 эВ для определения полиаренов в воздушной пыли без предварительного фракционирования компонентов пробы вызывает затруднения. Фон от алканов, циклоалканов, эфиров и др. слишком велик, чтобы надежно проводить анализ следовых количеств полиаренов [107]. Авторы рекомендуют более селективный ФИД с лампой 8,3 эВ. Аналогичный результат получен при исследовании синтетического топлива с использованием лампы 10,2 эВ [108]. Применение ламп 9,5 и 8,3 эВ позволило обеспечить большую селективность по отношению к поликарбилизованным аренам, нафталину и N-гетероциклическим соединениям, но абсолютная чувствительность была существенно ниже, чем с лампой 10,2 эВ. Недостаточная селективность ФИД-10,2 к ароматическим аминам, их галоген- и нитропроизводным и недостаточная чувствительность ФИД-9,5 к нитро- и динитроаминам не позволили определить примеси этих соединений в сложной смеси веществ [89]. Для этого необходимо применять колонки с большей разделительной способностью или более полно фракционировать пробу перед газохроматографическим анализом.

Для увеличения чувствительности ФИД к стероидам и спиртам предложено переводить их с помощью флофемисилхлорида (пентафторфенилдиметилсилхлорид) в соответствующие производные [90, 109]. В табл. 7 сопоставлены ПрД исходных веществ и их производных, полученные на капиллярной колонке (15 м \times 0,33 мм) с SP 2100 при 275° С и ФИД при температуре 300° С.

Изучены возможности количественного определения более 40 Cl-, S-, Р- и N-содержащих пестицидов и распознавания их структуры при при-

Таблица 7

Пределы детектирования стероидов и их производных

Соединение	Предел детектирования, пг	
	исходные соединения	производные
Андростерон	33,3	6,2
Тестостерон	55,4	13,9
Холестерол	НД *	21,2
Эргостерол	НД *	39,5
Эстрон	61,6	8,1
Эстрадиол	69,0	10,4
Этистерон	НД *	29,9

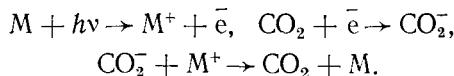
* НД — не детектируется.

менении ФИД с двумя лампами 9,5 и 10,2 эВ [110, 111]. Разработана высокочувствительная методика определения метадона в плазме крови. При использовании ФИД и капиллярной колонки (25 м×0,2 мм) с ВР-5, ПрО составил 70 фг [112]. Существенные преимущества ФИД с лампой 10,2 эВ в сравнении с ДИП выявлены при анализе метиловых эфиров насыщенных и ненасыщенных эфирных кислот C₁₆—C₁₈. По чувствительности ФИД превосходил ДИП в 5 раз, кроме того, с ФИД наблюдалась линейная зависимость молярного отклика от числа двойных связей в молекуле кислоты [91]. Предложено применять ФИД для непрерывного контроля за содержанием оксиэтилена в воздухе [113], определения РН₃ [114], аминов [115], легких углеводородов, арсина, фосфина, сероводорода, сероуглерода, диметилсульфоксида, фторхлоруглеводородов [116]. В последнем случае применяли портативный хроматограф Фотовак 10А10, снабженный тефлоновыми колонками (0,25—4) м×2,5 мм с SE-30 или CSP-20M, нанесенными на хромосорб G AW DMCS. Разделение проводили при комнатной температуре. Предел обнаружения фторхлоруглеводородов — 10⁻⁸%. С использованием ФИД испытаны новые химически связанные неподвижные фазы для капиллярных колонок DB-624 [117] и для насадочных колонок «HNU-пермабонд» [118]. Фазы оказались весьма эффективными для определения полиаренов и хлорфенолов [118] — основных загрязнений окружающей среды [117]. При помощи ФИД проведена проверка пьезоэлектрического детектора [119].

Широкое распространение получил ФИД в специализированных газовых хроматографах и системах. В работе [120] описана методика идентификации 40 растворителей от n-пентана до 1,1,2,2-тетрахлорэтана, включающих алифатические углеводороды, арены, спирты, кетоны и т. д., на двухканальном хроматографе Nordion/HNU Micromat. Пробу разделяли на двух параллельных кварцевых капиллярных колонках длиной 25 м с SE-54 и Юконом 50. Применили ФИД с лампой 10,2 эВ. Идентификация основана на банке данных по индексам удерживания.

Два ФИД с неразделенными объемами излучения и детектирования [19] были встроены в 4-канальный многомерный хроматограф [27]. ФИД регистрировали постоянные газы и углеводороды C₁—C₂ после их разделения на микронасадочной колонке (2 м×0,53 мм) с Порапаком N или на капиллярной колонке типа PLOT (10 м×0,32 мм) с молекулярными ситами 5 Å. Более тяжелые углеводороды определяли на капиллярных колонках с химически связанными неподвижными фазами, подсоединенными к двум ДИП. Сочетание ДИП и ФИД в многомерном хроматографе нашло применение для определения легколетучих загрязнений (в том числе и кислородсодержащих соединений) в воздухе [121, 122]. В ФИД через тройник направляли 6% потока газа, выходящего из первой насадочной колонки с 1,2,3-три-*(2-цианэтокси)*пропаном, и количественно определяли бензол и толуол, одновременно контролируя процесс вырезания нужной фракции, т. е. момент направления ее в криогенную ловушку. Детальный анализ уловленной фракции осуществляли на кварцевой капиллярной колонке (50 м×0,3 мм) с OV-101, подключенной к ДИП.

Предприняты попытки применения ФИД-10,2 в сверхкритической флюидной хроматографии [54]. Описана герметичная конструкция ФИД, выдерживающая высокие давления газа-носителя. Проверка ФИД показала, что чувствительность детектора, определенная по бензолу, резко снижается с увеличением давления CO₂: при давлении 1 атм она составляла 4·10⁻⁴, а при 100 атм — 5·10⁻⁸ кулон/г. Соответственно увеличивался ПрД — с 2·10⁻⁹ до 1,8·10⁻⁵ г/с. Авторы объясняют пониженную чувствительность ФИД эффектом гашения:



Сделан вывод о невозможности ФИД конкурировать с ДИП в флюидной хроматографии.

К противоположному мнению пришли исследователи [87], испытавшие ФИД (модель Р1 52-02 фирмы «HNU Systems») с лампой 10,2 эВ при атмосферном давлении CO₂. На выходе микронасадочной колонки было установлено пневмосопротивление, нагретое до 400°С, а выход из ФИД свободно сообщался с атмосферой. Сопоставление ФИД с ДИП при определении полиаренов, вплоть до коронена, показало, что ПрД с ФИД (0,2—1 нг) существенно ниже, чем с ДИП. Кроме того, из-за нестабильного пламени, особенно при увеличенной скорости CO₂ (20—70 мл/мин), при использовании ДИП наблюдались резкие выбросы и смещение нулевой линии. Описан также опыт применения ФИД с ВЭЖХ для анализа следов органических соединений [123, 124].

VII. МНОГОДЕТЕКТОРНЫЕ СИСТЕМЫ

В последнее время получили новое развитие различные варианты многомерной хроматографии с несколькими селективными детекторами [125]. Вещества, выходящие из колонки, поступают одновременно в несколько детекторов, соединенных последовательно или параллельно. Регистрируемые упрощенные хроматограммы отражают в основном те вещества, к которым чувствителен тот или иной селективный детектор. Важное значение имеет и тот случай, когда практически все вещества фиксируются детекторами, но сигналы каждого детектора к одним и тем же веществам оказываются различными. Так как при последовательном соединении детекторов количество вещества, поступающего в каждый детектор, будет одинаковым, а при параллельном подключении можно измерить и учесть отношение разделяющихся потоков, то отношение сигналов двух детекторов А и Б от данного вещества будет являться отношением коэффициентов чувствительности. При стабильных характеристиках детекторов и линейности отклика это отношение не зависит от концентрации определяемых веществ и является константой, пригодной для идентификации. Для повышения стабильности константы отклики нормируют к выбранному стандарту.

$$K_i^{A/B} = (R_i^A/R_{ct}^A)/(R_i^B/R_{ct}^B),$$

где $K_i^{A/B}$ — отношение нормированных откликов детекторов А и Б к i -му веществу, R_i^A и R_{ct}^A — отклики (площадь или высота пика) детектора А к i -му веществу и стандарту соответственно, R_i^B и R_{ct}^B — отклики детектора Б.

Как будет сказано ниже, значения $K_i^{A/B}$ заметно отличаются для веществ разных классов химических соединений и существенно меньше — для веществ в пределах одного класса. Поэтому величины $K_i^{A/B}$ применяются в основном для групповой идентификации. Разработана универсальная система анализа, где наряду с универсальными индексами удерживания применяют отношения чувствительности двух детекторов [126].

1. Комбинация фотоионизационный детектор/пламенно-ионизационный детектор

Пламенно-ионизационный детектор (ДИП) является универсальным детектором, обладающим высокой чувствительностью и большим линейным динамическим диапазоном. Одни из первых двухдетекторных комбинаций за рубежом [127] и в нашей стране [128], предназначенных для идентификации, включали ДИП. Сопоставление свойств ФИД и ДИП проведено в работе [129]. В табл. 8 представлены значения $K_i^{\text{Фид/дип}}$ для органических соединений. Впервые сочетание ФИД/ДИП испытано для целей групповой идентификации углеводородов и пестицидов [69]. Значения $K_i^{\text{Фид/дип}}$, нормализованные для алканов, алkenов и аренов C₅—C₈ заметно различаются: <2, 2—4 и 5—10 соответственно. У S- и Cl-содержащих пестицидов с ароматическим и алифатическим углеродным скелетом величины $K_i^{\text{Фид/дип}}$ отличались в 12—

Таблица 8

Значения $K_i^{\text{ФИД/ДИП}}$ для органических соединений [75]

Соединение	$K_i^{\text{ФИД/ДИП}} \times 100$	Соединение	$K_i^{\text{ФИД/ДИП}} \times 100$
<i>n</i> -Пентан	2	Гептен-3	54
<i>n</i> -Гексан	4	Гептен-2	57
<i>n</i> -Гептан	7	2-Этилгексен-1	57
<i>n</i> -Октан	8	α -Пинен	75
<i>n</i> -Нонан	14	β -Пинен	65
<i>n</i> -Декан	16	Винилхлорид	53
<i>n</i> -Ундекан	15	1,1-Дихлорэтилен	190
2,3-Диметилбутан	7	Трихлорэтилен	300
2,3-Диметилпентан	10	Тетрахлорэтилен	290
2,2,4-Триметилпентан	18	<i>cis</i> -1,3-Дихлорпропен	124
3-Метилгептан	17	Ацетон	160
2,2,5-Триметилгексан	21	Бутанон	153
Циклогексан	25	Пентанон-2	105
Метилициклогексан	36	Пентанон-3	144
Бутен-1	65	Пропионовый альдегид	84
Пентен-1	64	Масляный альдегид	60
Гексен-1	59	Изомасляный альдегид	67
Гептен-1	49	Извалериановый альдегид	66
Октен-1	44	Валериановый альдегид	56
Нонен-1	52	Метилмеркаптан	650
Децен-1	36	Этилмеркаптан	350
Ундецен-1	35	Бутилмеркаптан	133
Тетрагидротиофен	185	<i>n</i> -Бутилбензол	66
Бензол	112	<i>n</i> -Диэтилбензол	75
Толуол	100	Индан	80
<i>m</i> -Ксиол	95	Нафталин	123
<i>o</i> -Ксиол	77	Хлорбензол	150
<i>n</i> -Ксиол	105	<i>m</i> -Хлортолуол	135
Этилбензол	87	<i>o</i> -Хлортолуол	124
<i>n</i> -Пропилбензол	79	<i>n</i> -Хлортолуол	130
<i>n</i> -Этилтолуол	79	<i>m</i> -Дихлорбензол	154
1,3,5-Триметилбензол	117	<i>o</i> -Дихлорбензол	137
1,2,4-Триметилбензол	81	<i>n</i> -Дихлорбензол	155

Примечание: Использована лампа 10,0 эВ; в качестве стандарта взят толуол.

16 раз, пестициды с алкеновыми структурами имели промежуточные значения $K_i^{\text{ФИД/ДИП}}$. Возможность групповой идентификации углеводородов изучена во многих работах. Полотнюк В. О. и др. [130, 131] успешно применили комбинацию ФИД-10,2/ДИП для определения принадлежности компонентов бензина к алканам и циклоалканам (K_i 0,02—0,45), алканам и циклоалканам (0,4—0,65), диенам и аренам (0,65—1,00) и показали эффективность этого приема при уточнении газохроматографической идентификации. По мнению авторов [132, 133, 138] отношения чувствительностей ФИД и ДИП в сочетании с индексами удерживания обеспечивают надежную идентификацию пиков. Описан опыт групповой идентификации алканов (0—43), алканов (44—48), аренов (75—158) в углеводородах C_6 — C_9 , присутствующих в воздухе [55]. В работе [57] измерили величины $K_i^{\text{ФИД/ДИП}}$ с ФИД-10,2 для метиловых эфиров и альдегидов (<1), алканов, изоалканов, нефтенов и спиртов (1—6), алканов (12—17), алкилбензолов (6—17), N-гетероциклических соединений (5—40). Показано, что с увеличением молекулярного веса веществ распределение перекрывание интервалов значений $K_i^{\text{ФИД/ДИП}}$ для разных групп (см. рис. 6). Фотоионизационный детектор с лампой 9,5 эВ более селективен, но чувствительность его заметно ниже. Достоверность групповой идентификации удалось повысить, используя две группы табличных значений $K_i^{\text{ФИД/ДИП}}$ [75], определявших принадлежность веществ к галогеналканам, алканам, циклоалканам, триметилалканам, алкинам, алканам, альдегидам, кетонам, аренам, галогенаренам, сернистым углеводородам. По одной группе значений идентифицировали вещества, выходившие из колон-

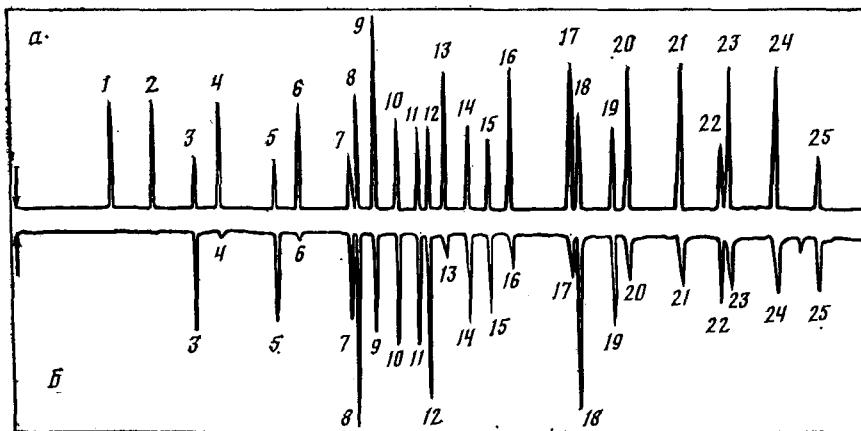


Рис. 6. Хроматограммы модельной смеси углеводородов, полученные на ДИП (а) (шкала 8×10^{-9} А) и ФИД-10,2 (б) (шкала 32×10^{-9} А) [57]. Стеклянная капиллярная колонка 24 м \times 0,5 мм \times 1,1 мкм с SE-54. Газ-носитель N₂, 1,6 мл/мин, поток азота из колонки делится между детекторами в отношении 1 : 1. Скорость газа-поддува N₂ для ДИП и ФИД 30 и 14 мл/мин соответственно. Температура колонки программируется от 40 до 270°C со скоростью 6 град/мин. Температура детекторов 270°C. Проба объемом 0,12 мкл вводится непосредственно в колонку; 1 — n-C₅; 2 — n-C₆; 3 — бензол; 4 — n-C₇; 5 — толуол; 6 — n-C₈; 7 — этилбензол; 8 — m-+n-ксиол; 9 — n-C₉+o-ксиол; 10 — кумол; 11 — n-пропилбензол; 12 — мезитилен; 13 — n-C₁₀; 14 — n-цимолов; 15 — n-бутилбензол; 16 — n-C₁₁; 17 — n-C₁₂; 18 — нафталин; 19 — n-гексилбензол; 20 — n-C₁₃; 21 — n-C₁₄; 22 — n-октилбензол; 23 — n-C₁₅; 24 — n-C₁₆; 25 — n-децилбензол

ки в первые 17 мин, по второй группе — вещества, элюирующиеся позже 17 мин. Значения $K_{\text{ФИД/ДИП}}$ этих веществ представлены в табл. 8.

Эти же авторы применили параллельную комбинацию ФИД/ДИП для определения в воздухе углеводородов C₂—C₁₀ [134]. Примеси концентрировали из воздуха в криогенной ловушке и разделяли на капиллярной колонке с SE-30 длиной 60 м. Различали алканы, алкены и арены.

2. Комбинация фотоионизационный детектор/электронозахватный детектор

Высокая чувствительность ДЗЭ к галогенорганическим соединениям делает его незаменимым в определении галогенуглеводородов в окружающей среде. Комбинация ФИД/ДЗЭ признана перспективной при определении хлорсодержащих соединений в воздушных выбросах [133].

В работе [133], как и в [131, 132], значения $K_{\text{ФИД/ДИП}}$ являлись дополнительным фактором при идентификации индивидуальных соединений. Сочетание ФИД с ДЗЭ позволяет различать хлорбензолы по числу атомов хлора в молекуле [135]. Разница основана на слабой зависимости чувствительности ФИД-10,2 от содержания хлора (см. табл. 4) и на значительном увеличении сигнала ДЗЭ при переходе от хлорбензола к дихлорбензолу и далее к гексахлорбензолу. В соответствии с этим отношение сигналов ФИД/ДЗЭ изменяется от 4,0 до 0,03. Значения $K_{\text{ФИД/ДЗЭ}}$ используются также для идентификации углеводородов и их нитропроизводных [80, 135]. В данном случае направления изменения чувствительности у детекторов противоположны. Значения $K_{\text{ФИД/ДЗЭ}}$ составляют для полиаренов (25—78), нитрополиаренов (0,3—0,6), нитротолуолов (1—1,5), динитротолуолов (0,004—0,020). Таким образом, распознавание аренов и их нитро- и динитропроизводных весьма надежно.

3. Комбинация фотоионизационного детектора с детектором по электролитической проводимости

Хлорсодержащие соединения селективно регистрируются детектором по электропроводности (ДЭП) Холла или Коулсона. Эту особенность ДЭП использовали для определения галогенуглеводородов в воде, в то

время как легкие арены фиксировались посредством ФИД-10,2, последовательно соединенного с ДЭП [136]. Для разделения галогенуглеводородов и алкилбензолов применяли 3 колонки — основную и две специальные. Использование селективных детекторов приводит к упрощению хроматограммы. Из 42 обнаруженных в пробе веществ ФИД не регистрировал 18 галогенуглеводородов, а ДЭП — 9 алкилбензолов. Аналогичная задача была решена с использованием ДЭП в галоидном варианте и ФИД-9,5 [137]. В пробе грунтовой воды (объем 5 мл) при помощи ДЭП можно определить хлорированные углеводороды с концентрацией до 0,6—4,0 мкг/л, а при помощи ФИД — арены C_6 — C_8 с концентрацией до 1,0—1,1 мкг/л.

Разработаны методики определения летучих органических соединений в питьевой воде с использованием газовой экстракции и концентрирования [138], а также в сточных водах на кварцевых капиллярных колонках [139]. Детально исследовано влияние параметров опыта на время анализа и воспроизводимость определения 36 хлоруглеводородов и аренов в природных водах с использованием последовательного сочетания ФИД и ДЭП и капиллярных колонок с диаметром 0,32 и 0,53 мм [140]. Показано, что комбинация ФИД/ДЭП позволяет сократить время анализа и его стоимость, вследствие высокой избирательной чувствительности ФИД к углеводородам, а ДЭП — к N-, S- и галогенсодержащим соединениям [141]. Комбинацию ФИД/ДЭП успешно применяли для определения примесей ДДТ и ДДЕ (10 млн^{-1}) в присутствии 1000 млн^{-1} токсафена [125]. Применение ФИД с лампой 9,5 эВ позволило селективно фиксировать n , n' -ДДТ и n, n' -ДДЕ, имеющие в своей структуре ароматические кольца, а применение ДЭП — все галогенсодержащие вещества.

4. Комбинация фотоионизационного детектора с другими детекторами

Последовательное сочетание ФИД с лампами 10,2 и 8,3 эВ и термоионного детектора, настроенного на определение азотсодержащих соединений, было использовано для структурной идентификации ароматических и алифатических аминов [142]. Как видно из рис. 7 сочетание

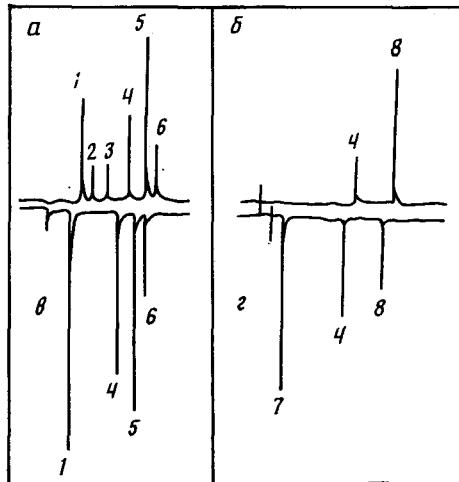


Рис. 7. Хроматограммы аминов, полученные на ФИД-10,2 (а), ФИД-8,3 (б) и N/P-детекторе (в и г). Колонка длиной 1,8 м с Синерг С-АР при программировании температуры от 80 до 190°С со скоростью 15 град/мин и скорости газа-носителя Не 30 мл/мин; 1 — н-гептиламин, 2 — н-додекан, 3 — н-тридекан, 4 — ди-н-гексиламин, 5 — дициклогексиламин, 6 — додециламин, 7 — н-гексиламин, 8 — три-н-гексиламин [142]

ФИД-10,2 с (N/P)-детектором позволяет уверенно отличать углеводороды от аминов, комбинация ФИД-8,3 с N/P-детектором — первичные амины от вторичных и третичных. Заметно большее отношение сигнала ФИД к сигналу N/P-детектора для третичных аминов по сравнению с вторичными (табл. 9).

Разработка усовершенствованного УФ-детектора по поглощению света в дальней УФ-области с объемом рабочей камеры 40 мкл существен-

Таблица 9

**Отношение сигнала ФИД к сигналу N/P-детектора
для некоторых аминов**

Соединение	Отношение сигналов	
	ФИД-10,2 к N/P-детектору	ФИД-8,3 к N/P-детектору
Ди- <i>n</i> -гексиламин	2,3	0,01
Три- <i>n</i> -гексиламин	4,0	0,04
Дибензиламин	6,4	0,004
Трибензиламин	9,8	0,3

ко увеличила возможности комбинации его с ФИД с лампами 10,2 и 11,7 эВ [143]. УФ-Детектор регистрирует некоторые фреоны, метан, воду, которые практически не чувствует ФИД-11,7. Рекомендуется использовать отношение откликов ФИД/УФ-детектор для идентификации низкомолекулярных углеводородов, альдегидов, спиртов, сернистых соединений [86].

Для идентификации углеводородов исследовались сочетания ФИД с лампами разных энергий. Отношения откликов ФИД-11,7/ФИД-10,2 оказались пригодными для дифференцирования алканов, алкенов, циклоалканов и аренов [72]. Комбинация ФИД с лампами 9,5 и 8,3 эВ чувствительна к структуре полиаренов и может применяться для различия изомеров. Так, например, отношение откликов ФИД-9,5/ФИД-8,3 для антрацена составляет 13, а для фенантрена 43 [144].

5. Комбинация трех детекторов

Комбинация ФИД с двумя детекторами применена для анализа органических примесей в воздухе и различных газов. В работах [74, 76, 145, 146] использовали сочетание ФИД/ДИП/ДЗЭ. В этом сочетании универсальный ДИП предназначен для регистрации углеводородов, ФИД — алкенов и аренов, ДЗЭ — галогенуглеводородов, т. е. всего набора основных легкокипящих соединений, обычно присутствующих в воздухе.

Поток газа-носителя, выходящий из капиллярной колонки длиной 60 м с $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KCl}$, разделяли в соотношении 1:5 между ДЗЭ и ФИД+ДИП [76]. Примеси из 1 л воздуха концентрировали в криогенном накопителе и определяли с ДЗЭ галогенуглеводороды $\text{C}_1\text{—C}_2$ с ПрО $1 \cdot 10^{-10}\text{—}9 \cdot 10^{-9}\%$, с ФИД-10,2 — бензол, алкены и алканы $\text{C}_3\text{—C}_8$ и хлоралкены $\text{C}_1\text{—C}_2$ с ПрО $5 \cdot 10^{-12}\text{—}1 \cdot 10^{-8}\%$, с ДИП — алифатические углеводороды $\text{C}_2\text{—C}_8$ и бензол с ПрО $(1,2 \div 5) \cdot 10^{-9}\%$. В работе [74] также применяли охлажденную до -173°C ловушку. Детекторы соединялись последовательно. При объеме пробы воздуха 1 л ПрО галогенуглеводородов $\text{C}_1\text{—C}_2$ и CS_2 с помощью ДЗЭ составлял $2 \cdot 10^{-11}\text{—}3 \cdot 10^{-10}\%$, ПрО углеводородов $\text{C}_3\text{—C}_6$ и некоторых хлоралканов с ДИП — $5 \cdot 10^{-10}\text{—}5 \cdot 10^{-11}\%$, ПрО углеводородов $\text{C}_3\text{—C}_6$ и галогенуглеводородов с ФИД-11,7 — $2 \cdot 10^{-10}\text{—}2 \cdot 10^{-9}\%$, ПрО пропилена, бутадиена, бензола, трихлорэтилена и CS_2 с ФИД-10,2 — $2 \cdot 10^{-11}\text{—}3 \cdot 10^{-10}\%$. Три указанных детектора позволили идентифицировать 20 органических соединений из 150 обнаруженных в воздухе [146]. Идентификация проведена по временам удерживания и отношениям откликов детекторов. В работе [147] рассмотрены преимущества последовательного сочетания УФ-детектора, ФИД и ДИП. Система детекторов рекомендована для анализа газовых промышленных выбросов, дымовых и выхлопных газов. Предложено [148] для определения примесей инертных, агрессивных и горючих веществ (на уровне ppm) в различных газах применять комбинацию из ФИД, ДЗЭ и ультразвукового детектора. Рассмотрены характеристики детектирования ультразвуковым детектором азота, аргона, водорода, кислорода, метана, аммиака, силанов, фосфина, арсина и т. д.

6. Устройства для многомерного детектирования

Рассмотренные комбинации представляют собой механическое объединение стандартных детектирующих устройств. В последнее время усиленно разрабатываются многомерные детекторы, в которых имеются одна или несколько зон детектирования, объединенные в одном корпусе, а выходные сигналы отражают разные свойства детектируемых молекул. Предложена конструкция детектора с двумя камерами, разделенными окном из LiF или MgF₂, в которых регистрируются ионизационный ток и непоглощенные фотоны [149]. Примером многомерного детектора, в котором используется фотоионизация и имеется одна зона детектирования, является устройство, где главным элементом служит вакуумированная камера и для ионизации выходящих из колонки в камеру соединений и их флуоресценции применяют лазерный луч [150]. С помощью электрода, помещенного в камере, измеряется полный электронный ток. Излучение флуоресценции фиксируется на фотоумножителе. Положительные ионы поступают во времязадерживающий масс-спектрометр, настраиваемый на определенную массу. Таким образом, устройство обеспечивает регистрацию трех разных сигналов. Работу прибора проверяли на модельной смеси из 64 соединений. Датчик, измеряющий полный ток электронов, зафиксировал 24 соединения, преимущественно ароматического характера, с пределом детектирования 6—500 пг. Массовый детектор обладал существенно большей чувствительностью: предел детектирования изменялся от 1 до 63 пг. Сигнал флуоресценции поступал от 15 веществ. Применение регулируемого вакуумного УФ-лазера вообще весьма перспективно для фотоионизационного детектирования, поскольку это увеличивает спектральную селективность и эффективность ионизации, уменьшает объем детектирования и создает возможность измерения подвижности ионов. Сконструированный на этих принципах ФИД позволяет регистрировать полициклические арены с пределом детектирования 0,3—50 пг [151].

* * *

Фотоионизационные датчики становятся одними из основных детекторов газовых хроматографов наряду с ДИП, ДЗЭ, N/P-детекторами и катарометром. Высокая чувствительность ко многим органическим и неорганическим соединениям (а к соединениям некоторых классов и рекордная) вместе с ярко выраженной селективностью и большим линейным динамическим диапазоном определяют преимущества применения ФИД в газохроматографическом анализе. Важными особенностями ФИД являются возможность направленного регулирования селективности посредством использования УФ-ламп с разной энергией излучения, а также повышенная чувствительность к структуре углеродного скелета молекулы. Применение новых материалов, улучшение конструкции, увеличение срока службы ламп — вот основные пути повышения эксплуатационных характеристик ФИД и получения воспроизводимых сигналов детектора. Перспективны также разработки многомерных детекторов на основе лазерной фотоионизации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lovelock S. E.//Nature. 1960. V. 186. P. 401.
2. Хроматографы серии HNU 300//Проспект фирмы «HNU Systems». 1988.
3. Хроматограф Varian 3600//Проспект фирмы «Varian». 1988.
4. Хроматограф DI-200//Проспект фирмы «Delsi». 1988.
5. Хроматограф модели 421//Проспект фирмы «AID». 1987.
6. Гаврилова Л. Я., Жейвот В. И., Емельянова О. А.//Успехи химии. 1984. Т. 53. С. 2078.
7. Verner P.//J. Chromatogr. 1984. V. 300. P. 249.
8. Driscoll J. N.//J. Chromatogr. Sci. 1985. V. 23. P. 488.
9. Акопян М. Е.//Физика вакуумного ультрафиолетового излучения. Киев: Наук. думка, 1974. С. 113.
10. Marr G. V. Photoionization process in gases. N. Y.: Acad. Press, 1968. 268 p.

11. Вилесов Ф. И.//Успехи физ. наук. 1963. Т. 81. С. 669.
12. Акопян М. Е., Сергеев Ю. Л., Вилесов Ф. И.//Химия высоких энергий. 1970. Т. 4. С. 305.
13. Yamane M.//J. Chromatogr. 1963. V. 11. P. 158.
14. Yamane M.//Ibid. 1964. V. 14. P. 355.
15. Roesler S.//Anal. Chem. 1964. V. 36. P. 1900.
16. Locke D. C., Meloan Y. E.//Ibid. 1965. V. 37. P. 389.
17. Price Y. C. W., Fenimore D. C., Simmonds P. G., Zlatkis A.//Ibid. 1968. V. 40. P. 541.
18. Rosiek J., Gurowski W., Lasa S.//Chem. Anal. 1976. V. 21. P. 1251.
19. Кавадзэй К., Камо Т., Таката Е., Сикаму Н./Бунсэки кагаку. 1985. Т. 34. С. 309.
20. Спивак Н. А.//Журн. аналит. химии. 1982. Т. 37. С. 759.
21. Freeman R. R., Wentworth W. E.//Anal. Chem. 1971. V. 43. P. 1987.
22. Пат. 0184912 Европа.
23. Jin Q., Yang G., Guo Z., Lio J.//Microchem. J. 1987. V. 35. P. 281.
24. Leveson R. C., Barker N. Y.//Abstr. Pittsburgh Conf. and Expos. Anal. Chem. and Appl. Spectroscop., Atlantic City. N. Y. 1982. № 238.
25. Мик Дж., Крэгс Дж. Электрический пробой в газах. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 605 с.
26. Пат. 4266196 США.
27. Tani H., Furuno M.//J. High Resolut. Chromatogr. and Cromatogr. Commun. 1986. V. 9. P. 712.
28. А. с. 160032 СССР//Б. И. 1964. № 2.
29. Sević J., Kryst S.//Chromatographia. 1973. V. 6. P. 375.
30. Ostojic N., Sternberg Z.//Ibid. 1974. V. 7. P. 3.
31. Driscoll J. N., Clarici J. B.//Ibid. 1976. V. 9. P. 567.
32. Driscoll J. N., Ford S., Jaramillo L. et al.//Amer. Lab. 1978. V. 10. P. 137.
33. Рабек Я. Экспериментальные методы в фотохимии и фотофизике. М.: Мир, 1985. 608 с.
34. Marneck P.//J. Opt. Soc. Amer. 1965. V. 55. P. 921.
35. Шишацкая Л. П., Цирюльник И. А., Рейтеров В. М. и др.//Оптико-механическая промышленность. 1972. № 10. С. 69.
36. Oyler A. R., Bodenner D. L., Welch K. J. et al.//Anal. Chem. 1978. V. 50. P. 837.
37. Freedman A. N.//J. Chrematogr. 1982. V. 236. P. 11.
38. Хриц Б. И., Ершов Ю. А., Люличев А. М. и др.//Химия высоких энергий. 1977. Т. 11. С. 332.
39. Смушкин И. В., Соффер Л. М., Шахнович М. И. Кристаллические оптические материалы для вакуумной ультрафиолетовой области. Л.: Наука, 1986. 59 с.
40. Летохов В. С. Лазерная фотоионизация спектроскопия. М.: Наука. 1987. 308.
41. Зайдель А. Н., Штайдер Е. Я. Вакуумная спектроскопия и ее применение. Л.: Наука, 1967. 431 с.
42. Яковлев С. А.//Оптико-механическая промышленность. 1978. № 4. С. 52.
43. Шишацкая Л. П.//Ibid. 1984. № 9. С. 54.
44. Яковлев С. А., Невяжская И. А.//Фотометрия и ее метрологическое обеспечение. Тр. 5-й Всесоюз. науч.-техн. конф. М.: Наука, 1984. С. 209.
45. Davenport Y. N., Adlard E. R.//J. Chromatogr. 1984. V. 290. P. 13.
46. Towns B. D., Driscoll J. N., Conron D.//Abstr. Pittsburgh Conf. and Expos. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc. N. Y., 1983. № 419.
47. Пат. 4398152 США.
48. Пат. 4413185 США.
49. Leveson R. C., Barker N. Y.//Anal. Instrument. 1981. V. 19. P. 7.
50. Фотоионизационный детектор модели PI 52-02A//Проспект фирмы «HNU Systems». 1988.
51. Driscoll J. N.//Amer. Lab. 1986. V. 18. P. 95.
52. Yoder R., Sacks R.//J. Chromatogr. Sci. 1987. V. 25. P. 21.
53. Kapila S., Vogt C. R.//J. High Resolut. Chromatogr. and Cromatogr. Commun. 1981. V. 4. P. 233.
54. Gmür W., Bosset J. O., Plattner E.//Chromatographia. 1987. V. 23. P. 199.
55. Nutmagul W., Cronn D. R., Hill H. H.//Anal. Chem. 1983. V. 55. P. 2160.
56. Фотоионизационный детектор для лабораторного газового хроматографа MGC 4000//Проспект завода «Хроматрон» Академии наук ГДР. 1988.
57. Yancey J. A.//Adv. Instrument. Proc. USA Intern. Conf. and Exbit. Philadelphia, 1982. № 37. Pt 2. P. 547.
58. Jaramillo L. F., Driscoll J. N.//J. High Resolut. Chromatogr. and Chromatogr. Commun. 1979. V. 2. P. 536.
59. А. с. 968751 СССР//Б. И. 1982. № 39.
60. Окадзаки К. Технология керамических диэлектриков. М.: Энергия, 1976. 336 с.
61. Ващун С. С., Войтенко Л. И., Меликьян А. А. и др.//Зав. лаб. 1986. № 11. С. 5.
62. Пат. 232992 ГДР.
63. А. с. 1430862 СССР//Б. И. 1988. № 38.
64. А. с. 1444659 СССР//Б. И. 1988. № 46.
65. Senum G. J.//J. Chromatogr. 1981. V. 205. P. 413.
66. Мак-Даниэль И.//Процессы столкновений в ионизованных газах. М.: Мир, 1967. 832 с.
67. Rodriguez P. A., Eddy C. L., Culbertson C. R.//J. Chromatogr. 1985. V. 330. P. 365.
68. Фотоионизационный детектор FID-13//Проспект СКБ АН ЭССР. 1986.

69. Driscoll J. N., Ford J., Jaramillo L. F. et al.//J. Chromatogr. 1978. V. 158. P. 171.
70. Casida M. E., Casida K. C.//Ibid. 1980. V. 200. P. 35.
71. Langhorst M. L.//J. Chromatogr. Sci. 1981. V. 19. P. 98.
72. Driscoll J. N.//Ibid. 1982. V. 20. P. 91.
73. Driscoll J. N.//J. Chromatogr. 1977. V. 134. P. 49.
74. Rudolph J., Jebsen C.//J. Environment. Anal. Chem. 1983. V. 13. P. 129.
75. Cox R. D., Earp R. F.//Anal. Chem. 1982. V. 54. P. 2265.
76. Reineke F. J., Bäckmann K.//J. Chromatogr. 1985. V. 323. P. 323.
77. Stein V. B., Narang R. S.//Bull. Environment. Contam. Toxicol. 1981. V. 27. P. 583.
78. Stein V. B., Narang R. S.//Anal. Chem. 1982. V. 54. P. 991.
79. Meili J., Bronniman P., Brechbühler B. et al.//J. High Resolut. Chromatogr. and Chromatogr. Commun. 1979. V. 2. P. 475.
80. Krull I. S., Swartz M., Hilliard R. et al.//J. Chromatogr. 1983. V. 260. P. 347.
81. Korus A., Lasa J.//Rap. Inst. fiz. i techn. jadr. AGH. 1986. V. 1. № 199. P. 53.
82. Korus A., Lasa J.//EUROANALYSIS; 5: 5th Eur. Conf. Anal. Chem. Cracow. 26—31 Aug. 1984; Abstr. Krakow. 1984. P. 69.
83. Clark A. J., McIntire A. E., Lester J. N. et al.//Intern. J. Environment. Anal. Chem. 1984. V. 17. P. 315.
84. Yerpe J., Davis A.//J. Chromatogr. Sci. 1987. V. 25. P. 154.
85. Hester N. E., Meyer R. A.//Environment. Sci. Technol. 1979. V. 13. P. 107.
86. Driscoll J. N., Grimes B. J., Hewitt G. F.//Kemia-Kemi. 1983. V. 10. P. 978.
87. Sim P. G., Elson C. M., Quilliam M. A.//J. Chromatogr. 1988. V. 445. P. 239.
88. Mulawa P. A., Cadle S. H.//Anal. Lett. 1981. V. 14. P. 671.
89. Riggan R. M., Cole T. F., Billets S.//Anal. Chem. 1983. V. 55. P. 1862.
90. Krull I. S., Swartz M., Driscoll J. N.//Anal. Lett. 1985. V. 18. P. 2619.
91. Фотоионизационный детектор//Проспект фирмы «HNU Systems». 1978.
92. Wentworth W. E., Tishbee A., Batten C. F., Zlatkis A.//J. Chromatogr. 1975. V. 112. P. 229.
93. Kapila S., Borhop D. J., Manahan S. E., Nichell G. L.//Ibid. 1983. V. 259. P. 205.
94. Бондаренко И. В., Будовиц В. Л., Быховский М. Я.//Зав. лаб. 1989. № 1. С. 11.
95. Becker J. H., Renaud D., Walsh K. et al.//Abstr. Pittsburgh Conf. and Expos. Anal. Chem. and Appl. Spectroscop Atlantic City. N. Y., 1986. № 194.
96. Tassel S. van., Amalfitano N., Narang R. S.//Anal. Chem. 1981. V. 53. P. 2130.
97. Lewis R. G., Mulic J. D., Coutant R. W. et al.//Ibid. 1985. V. 57. P. 214.
98. Coutant R. W.//Environment. Sci. Technol. 1982. V. 16. P. 410.
99. Langhorst N., Nestrick T. Y.//Anal. Chem. 1979. V. 51. P. 2018.
100. Collins M., Barker N. J.//Abstr. Pittsburgh Conf. and Expos. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc. N. Y., 1983. № 619.
101. Dumas T., Bond E. J.//Agric. Food. Chem. 1985. V. 33. P. 276.
102. Dumas T.//J. Chromatogr. 1982. V. 247. P. 289.
103. Smith D. B., Krause L. A.//Amer. Ind. Hyg. Assoc. J. 1974. V. 29. P. 709.
104. Narang R. S., Bush B.//Anal. Chem. 1980. V. 52. P. 2076.
105. Jaramillo L. F., Driscoll J. N.//J. Chromatogr. 1979. V. 186. P. 637.
106. Anuñ T. A., Narang R. S.//Anal. Chem. 1985. V. 57. P. 648.
107. Kopczynski S. L.//Anal. Lett. 1984. V. 17. P. 97.
108. Yancey J. A.//Instr. Technol. 1983. V. 30. № 4. P. 65.
109. Krull I., Swartz M., Driscoll J. N.//Anal. Lett. 1984. V. 17. P. 2369.
110. Driscoll J. N., Ford J.//29th Pittsburgh Conf. State Art Anal. Chem. and Appl. Spectrosc. Cleveland. Ohio: Abstr. Monroeville, 1978. N 56.
111. Driscoll J. N., Jaramillo L. F., Hanisch R. G., Soileaux S. D.//Abstr. Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc. Atlantic City. N. J., 1980. № 410.
112. Norlander B., Carlsson B., Bertler A.//J. Chromatogr. Biomed. Appl. 1986. V. 375. P. 313.
113. Driscoll J. N., Atwood E. S., Hayhurst J.//Int. Labmate. 1988. V. 13. P. LG98.
114. Verstuyft A.//Rev. Amer. Hyg. Assoc. J. 1978. V. 39. P. 431.
115. Woods G. O., Nicols J. W. Los Alamos Sci. Lab. Project R-059, NJOSH-JA-77-12. 1977.
116. Kaneko Yozo//Nenryo oyo bi nensho; Fuel and Combust. 1981. V. 48. P. 829.
117. Freeman R. R., Lautano R. M. A.//Abstr. Pittsburgh Conf. and Expos Anal. Chem. and Appl. Spectrosc. Atlantic City. N. Y., 1986. № 1000.
118. Jaramillo L. F., Driscoll J. N.//Abstr. Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc., Atlantic City. N. J., 1980. № 413.
119. Ho M. H., Suibault G. G.//Anal. Chem. 1983. V. 55. P. 1830.
120. Kiviranta A., Driscoll J. N.//Abstr. Pittsburgh Conf. and Expos Anal. Chem. and Appl. Spectrosc. Atlantic City. N. Y., 1987. № 774.
121. Berg S., Jonsson A.//J. High Resolut. Chromatogr. and Chromatogr. Commun. 1984. V. 7. P. 687.
122. Jonsson A., Berg S.//J. Chromatogr. 1983. V. 279. P. 307.
123. Locke D. C., Dhingra B. S., Baker A. D.//Anal. Chem. 1982. V. 54. P. 447.
124. Driscoll J. N., Conron D. W., Ferioli P. et al.//J. Chromatogr. 1984. V. 302. P. 43.
125. Krull I. S., Swartz M., Driscoll J. N.//Adv. Chromatogr. 1984. V. 24. P. 247.
126. Беляев Н. Ф., Виздергаяз М. С.//Журн. аналит. химии. 1986. Т. 41. С. 1882.
127. Littlewood A. B.//J. Chromatogr. 1965. V. 3. P. 111.
128. Соколов Д. Н., Голубова Л. К.//Зав. лаб. 1969. Т. 35. № 2.
129. Hill H. H., Baum M. A.//Trends Anal. Chem. 1982. V. 1. № 9. P. 206.
130. Полотнюк В. О., Ревельский И. А., Леонтьева С. А., Гринберг А. А.//Журн. аналит. химии. 1984. Т. 39. С. 529.

131. Полотнюк В. О., Ревельский И. А., Гринберг А. А., Леонтьева С. А.//Журн. аналит. химии. 1985. Т. 40. С. 511.
132. Towns B. D., Driscoll J. N., Atwood E. S., Conron D., Hogan R.//Abstr. Pittsburgh Conf. and Expos. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc. Atlantic City. N. Y., 1982. № 477.
133. Jaramillo L. F., Driscoll J. N., Conron D.//Abstr. Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Expos. Appl. Spectrosc. Atlantic City. N. Y., 1981. № 864.
134. Cox R. D., Lee K. W., Earp R. F.//Abstr. Pittsburgh Conf. and Expos Anal. Chem. and Appl. Spectrosc. Atlantic City. N. Y., 1982. № 782.
135. Swartz M., Kuang-Hua Xie, Hilliard R. et al.//Abstr. Pittsburgh Conf. and Expos Anal. Chem. and Appl. Spectrosc. N. Y., 1983. № 421.
136. Kingsley B., Inin C., Coulson D. et al.//Ann. Arbor. Sci. 1981. V. 4. P. 132.
137. Cole T. F., Riggan R. M., Miller M. P.//Abstr. Pittsburgh Conf. and Expos Anal. Chem. and Appl. Spectrosc. M. Y., 1983. № 209.
138. Bernard B. B., Hall R. C.//Abstr. Pittsburgh Conf. and Expos. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc. New Orleans, La. 1988. № 767.
139. Butler J., Wilks T.//Abstr. Pittsburgh Conf. and Expos. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc. New Orleans, La. 1985. № 374.
140. Duffy M., Driscoll J. N., Pappas S., Sanford W.//J. Chromatogr. 1988. V. 441. P. 73.
141. McKinley W. A., Anderson R., Thide P. W.//Abstr. Pittsburgh Conf. and Expos. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc. Atlantic City. N. Y., 1982. № 473.
142. Towns B. D., Driscoll J. N.//Amer. Lab. 1982. V. 14. P. 59.
143. Driscoll J. N., Duffy M., Pappas S.//J. Chromatogr. 1988. V. 441. P. 63.
144. Conron D. W., Driscoll J. N., Towns B. D.//Abstr. Pittsburgh Conf. and Expos. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc. N. Y., 1983. № 618.
145. Driscoll J. N., Marshall J. K., Jaramillo L. F. et al.//Amer. Lab. 1980. V. 12. P. 84.
146. Bonelli J. W., Kebbekus B., Kemp J.//179th Acs Nat. Meet. Houston., Tex. 1980. Abstr. Pap. Washington, 1980. № 58.
147. Ferioli P., Driscoll J. N.//Abstr. Pittsburgh Conf. and Expos. Anal. Chem. and Appl. Spectroc. New Orleans, La. 1985. № 725.
148. Butler J.//Abstr. Pittsburgh Conf. and Expos. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc. Atlantic City. N. Y., 1986. № 110.
149. Пат. 162220 ЧССР.
150. Dobson R. L., D'Silva A. P., Weeks S. J. et al.//Anal. Chem. 1986. V. 58. P. 2129.
151. Klimčák C. M., Wessel J. E.//Ibid. 1980. V. 52. P. 1239.

Всесоюзный научно-исследовательский
и конструкторский институт
хроматографии, Москва