

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 9

СЕНТЯБРЬ — 1989

ТОМ VLII

МОСКВА
«НАУКА»ЖУРНАЛ ОСНОВАН В ЯНВАРЕ 1932 ГОДА
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 547.413.5 : 543.544 : 543.51

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКАЯ И ХРОМАТО-МАСС-
СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ
ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ*Гидаспов Б. В., Зенкевич И. Г., Родин А. А.*

Рассмотрены вопросы идентификации галогенсодержащих органических соединений при их газохроматографическом и хромато-масс-спектрометрическом определении в различных объектах. Основное внимание уделено не полной характеристике методик такого анализа, а наиболее существенным проблемам повышения селективности на стадиях отбора проб, разделения и интерпретации хроматографической и хромато-масс-спектрометрической информации.

Библиография — 292 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1409
II. Основные принципы разделения, селективного детектирования и газохроматографической идентификации галогенсодержащих веществ	1411
III. Масс-спектрометрическая характеристика и идентификация галогенпроизводных	1419

I. ВВЕДЕНИЕ

Актуальность рассмотрения вопросов газохроматографического и масс-спектрометрического анализа галогенсодержащих органических соединений (ГОС) обусловлена их широким применением в промышленности, сельском хозяйстве, медицине и бытовой технике. Поскольку в природных источниках обнаруживается лишь ограниченное число соединений этого класса, а большая их часть имеет исключительно антропогенное происхождение, анализ подобных веществ часто связан с необходимостью их селективного определения на фоне преобладающих количеств многочисленных соединений других классов. По этой причине задачи селективного отбора проб, разделения, детектирования и надежной интерпретации данных весьма важны именно для галогенпроизводных.

Литературные данные по методам анализа галогенсодержащих соединений в различных объектах, разработанным до начала 80-х годов, обобщены в нескольких обзорах [1—3] и монографиях [4—6]. Определению следов ГОС в воздухе производственных помещений и атмосфере посвящены специальные разделы в руководствах [7, 8].

В последнее время ежегодно появляется несколько сотен работ, посвященных различным аспектам анализа ГОС, данные которых требуют систематизации. При этом, наряду с расширением круга определяемых веществ, наблюдается тенденция к более строгой характеристике методик с целью повышения точности и селективности анализа, а также упроще-

щению способов отбора проб. Нельзя не отметить, что ряд вопросов, в частности, выбор сорбентов для концентрирования следов анализируемых веществ и условий их газохроматографического разделения, которым уделено много внимания в ранее опубликованных обзорах [1—7], в настоящее время не столь актуален из-за систематизации и стандартизации соответствующих процедур [9]. По этой причине в данном обзоре основное внимание уделено не подробному описанию конкретных методик анализа ГОС в различных объектах, а изложению общих принципов их газохроматографической и масс-спектрометрической идентификации, количественного анализа и методам повышения селективности определения за счет использования специальных методов детектирования.

За последние годы уточнены данные о высокой токсичности ряда галогенсодержащих соединений [10—12]. Для 40 используемых в промышленности веществ этого типа отмечена мутагенная активность [13]. Этим объясняется необходимость создания надежных высокочувствительных методик определения ГОС в атмосферном воздухе, природных и сточных водах, почвах, биологических препаратах, пищевых продуктах и других объектах.

Большое число производимых в промышленном масштабе ГОС по своим физико-химическим свойствам может быть отнесено к двум группам. Первую образуют летучие полихлоруглеводороды, хладоны, галогенсодержащие мономеры и растворители. Ко второй относятся высококипящие полихлорированные углеводороды, пестициды, исходные вещества для их синтеза и продукты метаболизма. Особая опасность попадания в окружающую среду представителей первой группы (в особенности простейших полихлорфторуглеводородов) связана, по современным представлениям, с возможностью разрушения озонового слоя атмосферы в результате фотохимических реакций с участием радикалов Hal' , впервые отмеченной еще в 1974 г. [14, 15] (подробное обсуждение этих вопросов см. в монографии [8]). До последнего времени считалось, что эти соединения имеют исключительно антропогенное происхождение, однако в 1985 г. хлор- и хлорфторметаны были обнаружены в вулканических газах [16, 17]. Ранее отмечалось природное происхождение только CH_3Cl [16], CH_3Br и, предположительно, CF_4 [18]. Наличие природных источников ГОС может привести к пересмотру оценок потенциальной опасности таких веществ для озонового слоя атмосферы.

Летучесть полихлорированных ароматических углеводородов, хлорсодержащих пестицидов и других подобных соединений невелика, вследствие чего они концентрируются в конденсированных средах [19—21]. Тем не менее, их обнаруживают на территориях, значительно удаленных от областей применения (вплоть до арктических районов) [22—26]. Глобальное загрязнение биосферы хлорсодержащими соединениями делает актуальной проблему контроля за их содержанием в компонентах пищевых цепей [27] и биологических образцах [28].

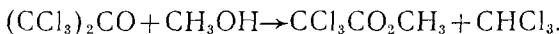
Наиболее токсичными представителями этой группы ГОС являются полихлорированные дibenzo-*p*-диоксины, дibenзофураны, дифениловые эфиры и другие подобные вещества, обладающие тератогенным действием. Поводом к интенсивному исследованию методов определения и идентификации этих соединений стала авария на химическом заводе в г. Севезо (Италия) в 1976 г., приведшая к однократному выбросу 2,3,7,8-тетрахлордibenzo-*p*-диоксина, длительному заражению местности и острым отравлениям [29]. Полихлордibenзодиоксины и -фураны могут образовываться при окислении полихлордифенилов (добавок к пестицидам) [30] или при окислительном хлорировании ароматических соединений HCl в воздухе [31], однако основные их выбросы в атмосферу связаны с термической обработкой хлорсодержащих полимеров, в том числе при сжигании бытовых отходов [32—35]. Хлорирование питьевой воды приводит к появлению в ней следов полихлорароматических углеводородов и фенолов [36, 37], содержание которых также требует эффективных методов контроля.

II. ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ РАЗДЕЛЕНИЯ, СЕЛЕКТИВНОГО ДЕТЕКТИРОВАНИЯ И ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЙ ИДЕНТИФИКАЦИИ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ ВЕЩЕСТВ

Одной из важнейших задач газохроматографического анализа ГОС является достижение максимальной селективности по соединениям именно этого типа, что необходимо для устранения влияния мешающих компонентов, повышения надежности идентификации и количественного анализа. Возможности реализации этого условия неодинаковы на стадиях отбора и подготовки проб для анализа, хроматографического разделения и детектирования определяемых веществ.

1. Отбор и подготовка проб для анализа

Галогенсодержащие соединения, как правило, не обладают существенно отличной реакционной способностью и специфическими химическими свойствами по сравнению с их аналогами, не содержащими галогенов. По этой причине селективное извлечение ГОС из анализируемых образцов на стадиях отбора и подготовки проб обычно невозможно. Известны лишь единичные примеры такой селективности, основанные на специфических реакциях анализируемых веществ. Так, в основе методики определения гексахлорацетона в воздухе [38] лежит его поглощение безводным метанолом, которое сопровождается количественно протекающей реакцией:



Оба продукта реакции определяются в ходе последующего газохроматографического анализа полученного раствора. Предел обнаружения с использованием детектора электронного захвата составляет 3 мкг/м³.

Этот же принцип (улавливание в жидкие поглотители, реагирующие с определенными веществами) успешно применяется при анализе свободных галогенов и галогеноводородов в воздухе [1, 39—42].

При анализе следов органических галогенсодержащих соединений в газах на уровне нескольких ppt (триллионных долей по объему) применяют либо прямое дозирование больших образцов газа с использованием высокочувствительных селективных детекторов [43, 44], либо неселективное по отношению к веществам других классов криогенное концентрирование в специальных ловушках или форколонках [18, 45, 46], либо улавливание на твердых сорбентах. Последующая десорбция определяемых веществ осуществляется термически непосредственно в аналитическую колонку или обработкой сорбента органическими растворителями и анализом элюата [47]. Показана принципиальная возможность десорбции галогенсодержащих соединений с активного угля парами воды [48]. Для улавливания наиболее летучих соединений, в том числе перфторалканов, хладонов и т. п. применяют активные угли с удельной поверхностью до 1000 м²/г [47, 49—52] или графитированные сажи (типа карбопака В) с удельной поверхностью порядка 100 м²/г [53]. Термостабильный полимерный сорбент тенакс (поли-*n*-2,6-дифенилфениленоксид) эффективен не только для концентрирования низкокипящих галогеналканов и хлорированных ароматических углеводородов [54—57], но и хлорсодержащих пестицидов [58]. Для этих же целей применяли углеродистый сорбент Амберсорб ХЕ-340 [59].

Однако при термической десорбции с углеродистых сорбентов и даже химически наиболее инертного тенакса необходимо учитывать возможность термического разложения в первую очередь высококипящих галогенсодержащих соединений, связанную с их дегидрогалогенированием. Так, по данным [58], полнота возврата некоторых пестицидов при десорбции с 0,11 г тенакса при температурах 250—325°C и скорости газаносителя (гелий) 11,2 мл/мин (в % от исходного количества) составляет:

α -C ₆ H ₅ Cl ₆	97 \pm 8	<i>pp'</i> -ДДТ	60 \pm 2
тетахлордильдин	26 \pm 5	<i>pp'</i> -ДДТ	20 \pm 1
	120 \pm 3	перилен	82 \pm 2

(для сравнения)

Еще одной причиной потерь анализируемых соединений и искажения результатов количественного анализа может быть неполнота улавливания в криогенной ловушке, особенно сказывающаяся для низкокипящих соединений [60].

При работе с полимерными сорбентами следует считаться с присутствием следов галогенсодержащих веществ в фоновых выделениях самого полимера [61, 62]. С целью предотвращения неполноты улавливания низкокипящих соединений применялись полимерные сорбенты с удельной поверхностью до нескольких сотен $\text{м}^2/\text{г}$ (хромосорбы 101, 103, 107, порапаки N, Q, T, цекахромы 2, 3, СЕ-1, СЕ-2 и т. д.) [63—65]. Основной характеристикой всех твердых сорбентов являются величины удельных удерживаемых объемов каждого из определяемых веществ при температуре отбора проб (V_g , л/г) и связанные с ними простой зависимостью максимальные дозируемые объемы газа $V_g^{\max} \approx V_g(1-2/\sqrt{N})$ [7], где N — эффективность сорбционной трубы в теоретических тарелках. Такие данные для простейших ГОС приведены в работах [63, 64].

При исследовании содержания летучих галогенсодержащих соединений в жидких образцах (в том числе водных растворах), оптимальным методом является, по-видимому, парофазный анализ (ПФА) [66], в основе которого лежит получение информации о составе конденсированных фаз путем анализа находящихся с ним в контакте газовых сред. Возможности метода определяются значениями коэффициентов распределения анализируемых веществ между жидкой и газовой фазами. В некоторых случаях за счет различий этих коэффициентов для разных веществ возможно повышение селективности. В общем случае под ПФА понимают как технику анализа равновесной или неравновесной газовой фазы над образцом [66], так и полную отдувку определяемых компонентов из растворов потоком газа-носителя с последующей их сорбцией [55, 67]. Предел обнаружения метода можно варьировать, изменяя температуру анализа и используя добавки высаливающих агентов. Так, например, введение в 50 мл водного раствора 20 г сульфата натрия при использовании капиллярных колонок и детектора электронного захвата снижает определяемую концентрацию CH_3Cl с 1,6 до 0,3 ppm, CHCl_3 — с 2,4 до 0,9 ppm, а $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ — с 1,5 до 0,4 ppm [68].

Парофазный анализ оказывается эффективным при определении широкого круга хлор- и бромпроизводных метана и этана в питьевой воде [69—73], следов хлороформа в плазме крови [74], остатков мономеров в полимерных материалах (например, винилхлорида в поливинилхлориде [75, 76]), растворителей в пищевых продуктах [77], примесей летучих галогенсодержащих веществ в органических электролитах [78, 79] и т. д. Особый интерес представляет ПФА образцов, которые принципиально не могут быть введены в хроматографическую колонку из-за термической нестабильности, взаимодействия с фазой и т. п. Именно этот метод использован при определении следов полихлорированных углеводородов C_1 — C_3 в SiCl_4 , POCl_3 , GeCl_4 , BBr_3 и BCl_3 [80].

Экстракцию твердых или жидкых образцов органическими растворителями (обычно с температурами кипения не выше 100°С) чаще всего применяют при анализе менее летучих галогенорганических соединений: гербицидов [81], хлорбензолов, хлортолуолов, гексахлорбутадиена и полихлорбифенилов [82, 83], хлорстиролов [84], полихлордибензо-*p*-диоксинов [85, 86]. При этом после концентрирования экстракта можно достичнуть степени обогащения до 1—3·10³ при полноте извлечения 50—98%. Легкие галогенметаны таким способом можно анализировать только применяя детекторы электронного захвата и растворители, к которым их чувствительность невелика [81, 87]. Концентрирование в этом случае становится невозможным и предпочтительнее использовать прямой ПФА исходных образцов.

Значительное число предварительных стадий анализа следов ГОС в разбавленных растворах (газовая или жидкостная экстракция, концентрирование на твердых сорбентах) приводит к некоторому закономерному снижению точности количественных определений вследствие накоп-

ления как случайных, так и систематических погрешностей. Поэтому в ряде случаев более целесообразным оказывается прямое дозирование анализируемых образцов в насадочные или капиллярные колонки с привитыми неподвижными фазами. При таком способе анализа водных растворов достигается предел обнаружения, например, по CH_2Cl_2 — 2 ppb, CH_3CCl_3 — 0,1 ppb, $\text{CCl}_2=\text{CHCl}$ — 0,15 ppb и C_2Cl_4 — 0,1 ppb [88]. Аналогичная техника дозирования применяется не только для водных, но и для разбавленных растворов в органических растворителях [89, 90].

Особым случаем специальной обработки анализируемых образцов труднолетучих или термически нестабильных соединений является получение производных, пригодных для газохроматографического анализа [91]. Если такие производные содержат атомы галогенов, то одновременно решается задача повышения селективности детектирования (см. выше). Для соединений, содержащих активные атомы водорода (группы NH , OH , SH), подобными производными чаще всего являются гептафторбензоаты, трифторацетаты, пентафторпропионаты и гептафторбутаноаты. Этим методом проводят анализ аминокислот [92—94], дипептидов [95], моно-, ди- и олигосахаридов [96—99], ароматических аминов [100, 101], β -ариламинов, их метаболитов и алифатических диаминов [102—104], этиленгликоля в сыворотке крови [105], продуктов окисления угля [106] (в последнем случае используется перокситрифторуксусная кислота, являющаяся одновременно и окислителем, и реагентом для получения производных) и др. Анализ органических кислот рекомендован проводить в виде гексафторизопропиловых эфиров после обработки $(\text{CF}_3)_2\text{CHON}$ [107].

Необходимо отметить, что ряд галогенсодержащих соединений (галогениды кремния, бора и др.) отличаются высокой реакционной способностью и нестабильны в условиях газохроматографического анализа. Вопросы специальной техники дозирования подобных соединений рассматриваются в монографии [108].

2. Газохроматографическое разделение галогенсодержащих соединений

Условия оптимального газохроматографического разделения различны для летучих галогенпроизводных и высококипящих полихлорированных ароматических соединений. Анализ веществ первой группы обычно осуществляют на насадочных колонках с высоким содержанием неподвижных фаз [69, 81] или на модифицированных различными добавками полимерных или неорганических сорбентах. Так, колонка с карбопаком В, обработанным 0,5%-ным SP-1000 (3 м) эффективна для разделения галогенпроизводных с температурами кипения от —24 (CH_3Cl) до 121°С (C_2Cl_4) [109]. Аналогичная по характеристикам насадка с 0,2% полярного карбовакса 1500 на карбопаке С (удельная поверхность около 10 м²/г) эффективна при разделении в режиме программирования температуры смеси веществ с температурами кипения от 40 (CH_2Cl_2) до 132°С (хлорбензол), т. е. практически всех алифатических хлорпроизводных C_1 , C_2 [110]. Иногда применяют составные колонки с полярной и неполярной неподвижными фазами [69], молекулярные сита [109] или силикагели [52].

Эффективными при разделении низкокипящих галогенсодержащих соединений оказались газоадсорбционные капиллярные колонки с покрытием из окиси алюминия или силикагеля [18, 111].

Соединения второй группы анализируют, как правило, на стеклянных или кварцевых капиллярных колонках со слабо- и среднеполярными высокотемпературными силиконовыми неподвижными фазами [30, 43, 46, 83, 85, 112—120] или на насадочных колонках с невысоким (не более 5%) содержанием аналогичных фаз [81, 110, 121]. Учитывая, что полихлорсодержащие бифенилы, дibenzo-*n*-диоксины, дibenзофураны и другие представители этой группы соединений представляют собой специфические объекты, отличающиеся одновременным присутствием большого числа веществ сходной природы и, в том числе, изомеров (поли-

хлорбифенилы, например, образуют «группу» из 209 теоретически возможных соединений), в ряде случаев оказывается целесообразной специальная оптимизация температурного режима анализа для повышения эффективности их разделения [122]. Такой анализ требует высоких температур (150—300°С), при которых необходимо учитывать возможность разложения некоторых веществ в хроматографической колонке. Так, для хлорсодержащих пестицидов на стеклянных колонках, поверхность которых модифицирована BaCO_3 , было отмечено дегидрохлорирование [123].

Повышение селективности определения галогенсодержащих соединений на стадии их разделения возможно при использовании приемов реакционной газовой хроматографии [1], включающих вычитание мешающих компонентов в фор- или постколонках. Подобный прием оказался эффективным при определении следов CH_3Cl , CH_3Br и $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ в CH_3OH с использованием капиллярной колонки. Растворитель селективно улавливается на выходе колонки в ловушке с активированной Al_2O_3 при 30°С, которую прогревают до 200°С после окончания анализа [124]. Для хлорсодержащих пестицидов, полихлорароматических соединений и т. п. полезным вариантом реакционной хроматографии является их катализитическое гидрирование до углеводородов с сохранением углеродного скелета молекул (так называемая «хроматография углеродного скелета») [1, 125], осуществляемое в форколонке-реакторе водородом, используемым в качестве газа-носителя. Этот способ позволяет снизить температуру, продолжительность анализа и не требует применения селективных детекторов.

Эффективными методами разделения смесей полихлорароматических соединений является также жидкостная [126, 127] и «флюидная» [128, 129] хроматография (в потоке неидеальных элюентов при давлениях и температурах в колонке, превышающих критические параметры элюента).

3. Методы детектирования галогенпроизводных

Максимальная селективность анализа галогенсодержащих соединений достигается на стадии их детектирования с использованием селективных газохроматографических детекторов или масс-спектрометров. При решении этой задачи эффективны давно применяющиеся детекторы электронного захвата (ДЭЗ), но все большее применение находят масс-спектрометры, обладающие значительно большими возможностями и регулируемой селективностью детектирования.

Хроматографические детекторы, основанные на общем принципе изменения электронной проводимости газовой среды в присутствии галогенсодержащих веществ (электронного захвата и постоянной рекомбинации) достаточно просты в эксплуатации и использовались в большом числе работ по анализу разнообразных галогенсодержащих соединений, например свободного иода [130], летучих галогенуглеводородов в воде и воздухе [38, 47, 57, 81, 88, 131, 132], 1-бром-1-хлор-2,2,2-трифторэтана (галотана) в воздухе [133], хлорбензолов [82], полихлорфенолов [134], галогенсодержащих пестицидов [81, 89, 135] и др. Известны примеры одновременной записи сигналов трех детекторов для повышения селективности определения галогенсодержащих веществ в воздухе [136].

Главной особенностью детекторов электронного захвата является сравнительно небольшой линейный диапазон (около двух порядков) [137], затрудняющий проведение количественного анализа, и сильная зависимость относительного отклика детектора от природы, числа и даже положения атомов галогенов в молекуле. В связи с этим эксплуатация таких детекторов требует постоянного использования специально приготовленных градуировочных смесей анализируемых соединений [138—140]. Иллюстрацией зависимости относительного отклика ДЭЗ от числа атомов хлора в ряду хлорбензолов могут служить данные работы [141], приведенные в табл. 1. Поскольку коэффициенты относительной чувствительности зависят от режима работы детектора и сильно варьи-

Таблица 1

Относительный отклик детектора электронного захвата
для хлорбензолов (по данным [141])

Степень замещения	Относительный отклик	Степень замещения	Относительный отклик
Монохлорбензол	1	Тетрахлорбензолы	$12 \cdot 10^3$
Дихлорбензолы		1,2,3,4-	$10 \cdot 10^3$
1,2-	550	1,2,3,5-	$5,8 \cdot 10^3$
1,3-	610	1,2,4,5-	$23 \cdot 10^3$
1,4-	280	Пентахлорбензол	$30 \cdot 10^3$
Трихлорбензолы		Гексахлорбензол	
1,2,3-	$7,2 \cdot 10^3$		
1,2,4-	$4,0 \cdot 10^3$		
1,3,5-	$4,5 \cdot 10^3$		

рут даже у изомеров, то при количественном анализе необходимо иметь в распоряжении стандартные образцы всех определяемых веществ. Практическим следствием этого оказываются различные пределы обнаружения хлорбензолов с ДЭЗ. Например, при экстракции водных растворов пентаном определяется около 0,01 нг/л пента- и гексахлорбензолов, тогда как для монозамещенного эта величина составляет всего 500 нг/л [82]. Расчет коэффициентов относительной чувствительности для ДЭЗ в настоящее время невозможен. Такие параметры галогенпроизводных можно рассчитать по аддитивной схеме только для детектора по теплопроводности [142].

Невысокая чувствительность ДЭЗ к соединениям, содержащим один атом фтора или хлора, объясняет отмечавшиеся еще в монографии [1] трудности определения винилхлорида. Вследствие этого для подобных веществ предпочтительнее использовать пламенно-ионизационные [76] или фотоионизационные детекторы [143, 144]. Однако имеются данные [145] об увеличении чувствительности ДЭЗ к винилхлориду примерно в 10^3 раз (с 1 нг до 1,4 пг) при добавлении в подающийся в него газ (азот) 10—50 ppm N_2O . Наблюдаемый эффект связан с появлением в газовой фазе ионов O^- , образующихся при взаимодействии N_2O с тепловыми электронами. Хроматограф с таким модифицированным детектором позволяет при прямом дозировании 1 см³ воздуха определять винилхлорид в концентрации около 0,5 ppm (1,4 мг/м³), что, однако, превышает официально установленный в СССР уровень предельно допустимых концентраций этого вещества (0,1 мг/м³ для рабочей зоны и 0,005 мг/м³ для атмосферного воздуха).

Масс-спектрометр в качестве хроматографического детектора как в режиме регистрации полного ионного тока, так и в режиме масс-фрагментографии (детектирования сигналов ионов с заранее заданными массовыми числами), характеризуется большим линейным диапазоном, чем ДЭЗ [146]. Дополнительным преимуществом масс-спектрометра является возможность проведения количественного анализа не только методом абсолютной градуировки, но и методом изотопного разбавления. Так, при определении изомеров гексахлорциклогексана в образцы вводили известные количества его полностью дейтерированного аналога $C_6D_6Cl_6$ [146]. Анализ методом абсолютной градуировки при масс-спектрометрическом детектировании осложнен трудностями определения сечений ионизации различных веществ, однако, по последним данным, достигнута точность их расчета по аддитивным схемам около 5% [147].

Хромато-масс-спектрометрический анализ широко используется при селективном определении полихлорированных ароматических углеводородов и их производных в сложных смесях как в режиме ионизации электронным ударом [148—151], так и в условиях химической ионизации [152, 153]. Метод детектирования отрицательных ионов, образующихся при химической ионизации, особенно важен для определения следов наиболее токсичных хлорированных дibenzo-*n*-диоксинов, -фуранов

и т. д., поскольку характеризуется минимальным пределом обнаружения (по некоторым оценкам до 10^{-18} г) [154—161]. Аналогичными преимуществами обладает и метод ионизации при атмосферном давлении [162, 163].

Актуальность проблемы селективного детектирования ГОС объясняет применение детекторов других типов для их определения. Показана возможность идентификации галогенов в органических соединениях и определения их массовой доли с точностью до 3—6 отн. % при пределе обнаружения до 1 пг/с в условиях детектирования в коронном разряде (гелиевая плазма с электронной температурой 5—7·10³ К) по длинам волн и интенсивностям линий атомной эмиссии свободных атомов галогенов как в микроволновой области [164, 165], так и ближней инфракрасной [166]. Такие плазменные детекторы снабжены монохроматорами (обычно дифракционные решетки) и набором регистрирующих устройств, что позволяет одновременно определять несколько элементов (С, Н, N, O, F, Cl, Br, I, S) [165, 166] и устанавливать эмпирические формулы анализируемых соединений. Известны конструкции таких детекторов, предназначенные для капиллярных колонок [167, 168].

Возможности молекулярной эмиссионной спектроскопии позволили создать еще один тип селективного газохроматографического детектора, обладающего большим линейным диапазоном и малым уровнем шумов. Для выходящих из насадочной колонки галогенсодержащих соединений после их взаимодействия с металлическим индием в водородном пламени регистрируются сигналы молекулярной эмиссии галогенидов индия при 360 нм (хлорид), 376 нм (бромид) или 410 нм (иодид индия) [169]. ИК-Детектор с преобразованием Фурье применен для хроматографического определения полихлордibenzo-*p*-диоксинов. Новые модели электропондеметрических детекторов могут быть использованы даже с капиллярными колонками [170, 171]. Предложены конструкции селективных детекторов, основанных на эффекте Холла [172, 173].

При анализе следов полихлорированных ароматических соединений широкое применение находят масс-спектрометры с несколькими масс-анализаторами, эффективные именно при анализе сложных смесей (метод MS-MS). В этом случае требования к эффективности хроматографического разделения значительно снижаются [173—175] вплоть до полного исключения этой стадии [175]. Прямой анализ смесей на содержание индивидуальных компонентов методом MS-MS с использованием сравнительно простых приборов позволяет создать наиболее экспрессные методики их определения [176—178].

Изучены возможности использования резонансной двухфотонной ионизации для детектирования галогенсодержащих соединений [179].

При ионизации электронным ударом наиболее распространенным режимом селективного детектирования является масс-фрагментография, эффективная как для летучих галогенсодержащих соединений [180—182], так и для полихлорирования ароматических углеводородов [183, 184] и пестицидов [115]. В качестве диагностических обычно выбирают массовые числа главных пиков спектров каждого компонента (*m/z*), некоторые из которых приведены в табл. 2.

Если такой режим детектирования применяется в условиях химической ионизации, то, как правило, регистрируют сигналы протонированных молекулярных ионов $[M + H]^+$.

В масс-фрагментографии чаще всего используются приборы низкого разрешения (1—1,5·10³), откалиброванные по целочисленным массовым числам. Сравнительно недавно (в 1981 г.) было предложено усовершенствование этого метода для приборов с разрешающей способностью не менее 2,5—3 тыс [185] — масс-фрагментография высокого разрешения. Крайне высокая селективность такого способа детектирования оказалась полезной при анализе именно галогенсодержащих веществ [109, 186]. В основе этой селективности лежат специфические значения «девиаторов» масс (ΔM) для галогенов (разности между точными массами атомов и их целочисленными (по определению) массовыми числами),

Таблица 2

Массовые числа главных пиков масс-спектров для детектирования некоторых галогенсодержащих соединений в режиме масс-фрагментографии (по данным [180—182])

Соединение	<i>m/z</i>	Соединение	<i>m/z</i>
Метилхлорид	50	1,2-Дихлорэтилен	61
Дихлорметан	49, 84	1,2-Дихлорпропан	63
Трихлорметан	83	2,3-Дихлор-1-пропен	75
Тетрахлорметан	117	1,3-Дихлор-1-пропен	75
Хлодон 13	69	Дихлорбромметан	83
Хлодон 12	85	Хлордихлорметан	129
Хлодон 11	101	Трибромметан	171
Хлодон 22	67	1,2-Дибромэтан	107, 108
Хлодон 114	85	Хлорбензол	112
Хлодон 113	101	Хлортолуолы	94
1,1,1-Трихлорэтан	97	Дихлорбензолы	146
Трихлорэтилен	95	Дихлортолуолы	125
Тетрахлорэтилен	129, 166	Трихлорбензолы	180
1,1-Дихлорэтан	63	Фторбензол	96
1,2-Дихлорэтан	62	Дифторбензолы	95
1,1,2-Трихлорэтан	97	Пентафторбензол	168
1,1,2,2-Тетрахлорэтан	129	Фторбромбензолы	95
1,1-Дихлорэтилен	61	Линдан	181

отличающие их от других элементов-органогенов:

Элемент	ΔM	Элемент	ΔM	Элемент	ΔM
^{19}F	—0,0015	^{12}C	0	^{28}Si	—0,0231
^{35}Cl	—0,0311	^1H	0,0067	^{32}S	—0,0279
^{79}Br	—0,9183	^{14}N	0,0031	^{31}P	—0,0262
^{127}I	—0,9553	^{16}O	—0,0051		

В этом случае масс-фрагментограммы записываются по точным значениям масс детектируемых характеристических ионов, приведенных в табл. 3.

Таблица 3

Точные массы галогенсодержащих ионов для детектирования некоторых соединений в режиме масс-фрагментографии высокого разрешения [109]

Соединение	Детектируемые ионы	Массы ионов (а. е. м.)	Соединение	Детектируемые ионы	Массы ионов (а. е. м.)
CHF ₂ Cl	CHF ³⁵ Cl	66,975	CFCl ₃	CF ³⁵ Cl ₂	100,936
	CHF ³⁷ Cl	68,972		CF ³⁷ Cl ³⁵ Cl	102,933
CF ₂ Cl ₂	CF ³⁵ Cl	84,967	C ₂ F ₃ Cl ₃	CF ³⁵ Cl ₂	100,936
	CF ³⁷ Cl	86,964		CF ³⁵ Cl ³⁷ Cl	102,933
CHFCl ₂	CHF ³⁵ Cl	66,975	CH ₃ CCl ₃	C ₂ H ₃ ³⁵ Cl ₂	96,961
	CHF ³⁷ Cl	68,972		C ³⁵ Cl ₃	116,906
CH ₂ Cl ₂	CH ₂ ³⁵ Cl ₂	83,953	CCl ₄	C ³⁵ Cl ₃	116,907
	CH ₂ ³⁷ Cl ³⁵ Cl	85,950	C ₂ HCl ₃	C ₂ H ³⁵ Cl ₂	94,945
C ₂ F ₄ Cl ₂	CF ₂ ³⁵ Cl	84,967			
	CF ₂ ³⁷ Cl	86,964			

4. Газохроматографическая идентификация галогенсодержащих веществ

В основе газохроматографической идентификации органических соединений лежит точное измерение параметров удерживания, наиболее воспроизводимой формой представления которых являются интерполя-

ционные относительные величины, называемые индексами удерживания [187]. В изотермических условиях анализа общепринятой является система индексов удерживания Ковача:

$$I = 100n + 100 (\lg t'_x - \lg t'_n) / (\lg t'_{n+1} - \lg t'_n),$$

где t'_x , t'_n и t'_{n+1} — исправленные времена удерживания определяемого вещества и ближайших реперных компонентов (*n*-алканов) с числом атомов углерода n и $n+1$; $t' = t - t_0$, где t_0 — время удерживания несорбируемого газа.

В режиме программирования температуры до сих пор нет единой общепризнанной системы индексов удерживания. Среди различных способов их расчета следует упомянуть недавно предложенную систему линейно-логарифмических индексов [188], в которой погрешности, связанные с их вычислением, минимальны по сравнению с другими способами.

При использовании неселективных хроматографических детекторов надежность идентификации только по индексам невелика. Любая дополнительная информация значительно повышает однозначность отнесения. В настоящее время созданы достаточно подробные каталоги индексов удерживания [189, 190], однако предпосылкой успешной идентификации по таким данным является максимально возможная дополнительная характеристика соединений разных классов. Этим объясняется появление большого числа специальных публикаций, представляющих результаты определения индексов удерживания серий соединений близкой структуры, в том числе гомологов, на различных неподвижных фазах. В ряду галогенпроизводных такие данные получены для алкилхлоридов [191], алкиловых эфиров хлоруксусных кислот [192], хлорметиловых эфиров [193, 194], хлорэтанолов [195], соответствующих эфиров карбоновых кислот [196], хлоралкилацетатов [197], хлорпропаноатов и хлорбутаноатов [198, 199], хлоралкилхлорацетатов [200], метилхлорпропаноатов [226] и продуктов галогенирования и гидрогалогенирования алкилакрилатов [201]. Из представителей ароматических соединений охарактеризованы алкиловые эфиры хлорбензойных кислот [202], хлоралкиловые эфиры бензойной и нитробензойной кислот [203, 204], галогензамещенные бензолы, толуолы и анизолы [205, 206], хлорированные 4-гидроксибензальдегиды [207], изомерные хлорфенолы [208] и пентафторбензоаты [209]. Связь между структурой хлорфеноксиалканкарбоновых кислот и их индексами удерживания обсуждается в работе [210]. Для 39 полихлордибензо-*n*-диоксинов определены относительные времена удерживания на слабополярных полидиметилсилоксановых неподвижных фазах [30, 211]. Среди изомерных тетрахлордибензо-*n*-диоксинов минимальным относительным временем удерживания обладает изомер с атомами хлора в положениях 1, 3, 6 и 8 (0,55), а максимальным — 1,2,8,9-изомер [1, 21]. За единицу обычно принимают время удерживания наиболее токсичного 2,3,7,8-тетрахлорпроизводного [30]. Индексы удерживания таких диоксинов могут быть вычислены по аддитивным схемам [212—214]. Однако трудности газохроматографической идентификации соединений этих групп заставляют разрабатывать для них более сложные способы, основанные на методах распознавания образов [215, 216].

Только в 1985 г. впервые опубликованы данные по индексам удерживания ряда отравляющих веществ, в том числе галогенпроизводных [217]. Более 600 соединений, включая хлорсодержащие пестициды, охарактеризованы так называемыми эффективными температурами удерживания [218].

Низкая чувствительность селективных газохроматографических детекторов к реперным *n*-алканам обусловливает необходимость использования других реперных гомологов. В качестве таких соединений при работе с ДЭЗ были рекомендованы эфиры трихлоруксусной кислоты $\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{R}$, где $\text{R} = \text{n-C}_n\text{H}_{2n+1}$, которым присваиваются стандартные значения, равные 100 n [219]. Способ идентификации на основе такой си-

стемы расчета индексов использован при определении хлорсодержащих пестицидов и полихлорбифенилов [219, 220]. Однако данный набор реперных компонентов неприменим для анализа низкокипящих полигалогенметанов и -этанов, поскольку первый член ряда трихлорацетатов в системе *n*-алканов характеризуется индексом около 900 на неполярных силиконовых фазах и, следовательно, меньшие значения индексов не могут быть определены. По этой причине в качестве реперных галогенсодержащих соединений рекомендуются также *n*-алкилбромиды [222] и *n*-алкилиодиды [223].

Термоаэрозольные детекторы пригодны для анализа как галогенсодержащих соединений, так и N- и P-содержащих веществ и поэтому в качестве реперных компонентов может быть использован гомологический ряд три-*n*-алкиламинов [223]. Предложенный в работах [224, 225] «универсальный» реперный гомологический ряд *bis*-(трифторметил)тиофосфонатов $(CF_3)_2P(S)OC_nH_{2n+1}$ применим при работе практически со всеми типами хроматографических детекторов из-за одновременного присутствия в молекуле атомов галогена, серы и фосфора.

3. МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И ИДЕНТИФИКАЦИЯ ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫХ

По современным представлениям для галогенсодержащих органических соединений не характерны сколько-нибудь специфические закономерности фрагментации при электронном ударе. Наиболее общим направлением распада молекулярных ионов любых соединений этого типа является образование ионов $[M-Hal]^+$ и, реже, $[M-HHal]^{+\cdot}$. Вероятность отщепления радикалов Hal^+ увеличивается в ряду $F < Cl < Br < I$ (по мере уменьшения электроотрицательности галогена) [226]. Наличие других функциональных групп в молекуле может в значительной степени подавлять фрагментацию с разрывом связей C–Hal, особенно для фторидов и хлоридов. Это связано с относительно высокими энергиями ионизации (ЭИ) несвязывающих молекулярных орбиталей, локализованных на атомах галогенов и высокой вероятностью удаления электрона с других орбиталей. Это положение можно проиллюстрировать интервалами ЭИ алифатических галогенидов, равными $10,7 \pm 0,2$ эВ (хлоралканы), $10,1 \pm 0,2$ эВ (бромалканы) и $9,2 \pm 0,2$ эВ (иодалканы), тогда как у алканов интервал ЭИ $9,2 \pm 0,4$, у простых эфиров $9,3 \pm 0,2$, у сульфидов $8,4 \pm 0,1$ эВ и т. д. [227]. Потенциалы ионизации различных по структуре фторсодержащих соединений, как правило, превышают 10 эВ. Специфические закономерности фрагментации присущи лишь полигалогенпроизводным, в первую очередь — перфторированным.

Масс-спектрометрическое исследование галогенсодержащих соединений осложняется низкими интенсивностями пиков молекулярных ионов, которые коррелируют с электроотрицательностью атомов галогенов и уменьшаются в ряду $I > Br > Cl > F$. Наибольшие трудности вызывает выявление в составе органических соединений моноизотопных иода и фтора. При этом, если иодпроизводные с достаточно интенсивными пиками молекулярных ионов (не менее 1% суммарного ионного тока) могут быть опознаны по большим отрицательным значениям гомологических инкрементов интенсивностей изотопных пиков $[M+1]$ [227], то анализ спектров фторпроизводных, редко дающих такие сигналы, является одной из наиболее сложных задач масс-спектрометрической идентификации. Общей структурной предпосылкой наличия сигналов молекулярных ионов всех галогенпроизводных оказывается присутствие в молекуле p - π -систем сопряжения, например $\begin{array}{c} >C=C-Hal \\ | \end{array}$ [227].

Важнейшей особенностью полихлор- и -бромсодержащих соединений является наличие в масс-спектрах специфических мультиплетов изотопных пиков [226, 227]. Их выявление позволяет добиться селективности детектирования галогенпроизводных в ходе хромато-масс-спектрометри-

ческого анализа еще одним способом. Специально разработана программа для ЭВМ, позволяющая обнаруживать подобные мультиплеты и получать информацию о числе атомов хлора в неизвестном соединении [228, 229]. В этом случае под селективным детектором понимают сочетание «масс-спектрометр + ЭВМ».

Сложность интерпретации масс-спектров фторсодержащих соединений делает актуальной разработку алгоритмов, основанных на новых принципах. К их числу относится метод, предполагающий двухстадийный анализ данных [227]. На первом этапе (групповая идентификация или классификация) неизвестное соединение по номерам гомологических групп главных пиков масс-спектра или (и) статистически обработанным спектрам ионных серий может быть отнесено к определенному гомологическому ряду или группе гомологов. Последующее уточнение структуры вещества на второй стадии проводится с учетом известных закономерностей фрагментации данного ряда в сочетании с газохроматографическими параметрами удерживания.

В монографии [227] дана подробная характеристика алгоритмов групповой идентификации на основе статистически обработанных спектров ионных серий и приведены такие данные для 20 рядов галогенсодержащих веществ. Дальнейшее расширение базы данных весьма актуально прежде всего с целью уменьшения числа ошибок идентификации второго рода (отнесения неизвестных веществ к одному из уже охарактеризованных рядов) [227]. В табл. 4 приведены спектры ионных серий нескольких рядов фторсодержащих соединений. Следует отметить, что возможности рассматриваемого метода позволяют описывать ряды, члены которых отличаются по составу не на группу CH_2 , а на другие гомологические разности, например CF_2 (массовое число 50). В этом случае в один ряд объединяются соединения, принадлежащие к разным гомологическим группам $u_M \equiv M \pmod{14}$, а спектры ионных серий имеют несколько меньшую воспроизводимость, не препятствующую практическому использованию этих данных.

При решении задач масс-спектрометрической идентификации повышение ее надежности требует устранения основных источников межлабораторной погрешности масс-спектров и соблюдения ряда критериев, предложенных для оценки «качества» масс-спектров [230]. Простейший способ проверки режима работы прибора заключается в съемке спектров стандартных соединений и сравнении пиков с табличными значениями. В качестве таких реперных веществ рекомендованы фенил-бис-(пентафторменил)fosфин и *n*-бромфторбензол [182, 231, 232], данные для которых приведены в табл. 5.

Масс-спектрометрическая характеристика не изученных ранее галогенсодержащих соединений охватывает крайне широкий круг объектов. Однако из-за объективных особенностей диссоциативной ионизации ве-

Таблица 4
Масс-спектры ионных серий некоторых рядов фторорганических соединений [227]

Класс соединений	Гомологическая группа u_M	I_y в порядке увеличения y от 0 до 13*
<i>n</i> -Алкилфториды	6	25 ₄ 30 ₅ 1 ₁ 3 ₁ 2 ₁ 6 ₂ 0 0 0 0 0 4 ₂ 2 ₁ 27 ₇
втор- и трет-Алкилфториды	6	4 ₄ 4 ₃ 1 ₁ 4 ₁ 8 ₂ 57 ₈ 3 ₂ 0 0 0 0 2 ₂ 1 ₁ 12 ₄
гем-Дифторалканы	10	0 2 ₂ 1 ₁ 8 ₂ 2 ₂ 16 ₆ 1 ₁ 0 3 ₂ 62 ₁₀ 2 ₂ 0 1 ₁ 2 ₂
Арилфториды	12	1 ₁ 3 ₂ 0 4 ₁ 1 ₁ 4 ₁ 2 ₁ 3 ₁ 3 ₁ 4 ₁ 2 ₁ 46 ₉ 23 ₉ 7 ₂
Перфторалканы	**	0 4 ₄ 4 ₄ 4 ₁ 0 4 ₁ 0 13 ₈ 3 ₃ 1 ₁ 0 1 ₁ 0 66 ₇
Перфторалкены	**	2 ₂ 5 ₄ 5 ₄ 6 ₄ 3 ₃ 9 ₇ 2 ₂ 6 ₄ 2 ₁ 4 ₃ 2 ₂ 2 ₂ 1 ₁ 51 ₁₃
Перфторкарбоновые кислоты и их эфиры	**	1 ₁ 9 ₄ 5 ₂ 40 ₄ 1 ₁ 3 ₃ 0 4 ₄ 3 ₂ 5 ₅ 1 ₁ 4 ₃ 0 24 ₆

* I_y — суммарные интенсивности сигналов гомологической группы y в % полного ионного тока ($\Sigma I_y = 100\%$); в подстрочных индексах указаны стандартные отклонения, характеризующие разброс этих величин для разных соединений данного ряда.

** Массовые числа гомологов сравнимы по модулю 50 (гомологическая разность CF_2), а не 14 (группа CH_2) и, следовательно, относятся к разным гомологическим группам $u_M \equiv M \pmod{14}$.

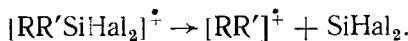
Таблица 5

Стандартные масс-спектры фенил-*бис*-(пентафторфенил)fosфина и *n*-бромфторбензола для аттестации масс-спектрометров (по данным [182, 231, 232])

$C_6H_5P(C_6F_5)_2$		BrC_6H_4F	
m/z	$I_{\text{отн.}} \%$	m/z	$I_{\text{отн.}} \%$
51	30—60	50	15—40
68	$<0,02 I_{69}^*$	75	30—70
69	не оценивается (примесь)	95	100
70	$<0,02 I_{69}^*$	96	5—9
127	40—60	173	<1
197	<1	174 М	≥ 50
198	100	175	2,5—4,5
199	5—9	176 М	$>50; 1,01 I_{174}^*$
275	10—30	177	2,5—4,5
365	~ 1		
441	<8		
442 М	>40		
443	>8		
444	$\{ 7—9$		

* Относительно интенсивностей сигналов с указанными массовыми числами.

ществ этого класса, специфические особенности их фрагментации часто не связаны с наличием в молекуле атомов галогенов, а полностью определяются другими функциональными группами. Из принципиальных фактов следует отметить новую скелетную перегруппировку в молекулярных ионах дихлор- и дифторсиланов, связанную с элиминированием дихлор- и дифторсиленов соответственно:



Структурными предпосылками этого процесса оказывается наличие кратных связей или гетероатомов в радикалах R и R' [233]. Установлена общность перегруппировок в молекулярных ионах триметил- и трет-бутилдиметилсилильных эфиров хлорсодержащих спиртов, сопровождающихся миграцией атома Cl к кремнию и приводящих к появлению в спектрах пиков ионов $[(CH_3)_2SiCl]^\ddagger$ с m/z 93 и 95 [234, 235].

Детальное изучение полихлорированных органических соединений помимо решения специальных аналитических задач [236—239] часто обусловлено разработкой методов детектирования и интерпретации масс-спектров этих веществ при определении пестицидов и инсектицидов [240—242], токсичных полихлорароматических соединений [148—151, 243—245] и др. Самостоятельное направление масс-спектрометрических исследований связано с изучением потенциальных метаболитов галогенсодержащих лекарственных веществ [246]. Большое число публикаций посвящено анализу закономерностей фрагментации галогенсодержащих цикло- и полифосфазенов $(-PR_2=N-)^{3-n}$ — нового перспективного класса мономеров для получения полимерных материалов [247—255]. Охарактеризованы масс-спектры аддуктов непредельных соединений с 5,5-диметокситетрахлорциклопентадиеном, являющимся специфическим реагентом для хромато-масс-спектрометрического анализа с целью не только установления положения двойных связей в неизвестных соединениях, но и, по мнению авторов [256], их конфигурации.

Химическая ионизация чаще всего применяется в режиме масс-фрагментографии при детектировании полигалогенсодержащих ароматических соединений [152, 153]. Галогенсодержащие соединения являются перспективными газами-реагентами для селективного детектирования соединений иной химической природы. Так, например, использование для этой цели хлорбензола (ЭИ 9,04 эВ) при анализе смесей нефтяных

углеводородов позволяет регистрировать только ароматические углеводороды (интервал ЭИ $8,5 \pm 0,3$ эВ), в то время как алканы ($10,4 \pm 0,5$ эВ) и циклоалканы ($10,1 \pm 0,3$ эВ) не детектируются [257]. Использование CH_3I приводит к образованию в газовой фазе катионов диметилюодония $[(\text{CH}_3)_2\text{I}]^+$, способным эффективно метилировать анализируемое соединение [258]. Особенности возникновения и реакционной способности ионов $[\text{CCl}_3]^+$ и $[\text{CCl}_3]^-$ в условиях химической ионизации обсуждаются в работах [259, 260].

Высокое по сравнению с другими органическими соединениями сродство галогенсодержащих соединений к электрону обуславливает большое сечение образования отрицательных ионов [261] и делает перспективным для детектирования и идентификации соединений этого типа масс-спектрометрию отрицательных ионов. Практически генерацию анионов чаще всего осуществляют в условиях химической ионизации, когда в источнике ионов присутствуют тепловые электроны. Ароматические соединения в этих условиях дают интенсивные сигналы молекулярных анион-радикалов $M^{\cdot-}$ при малой глубине их фрагментации, а для соединений, не содержащих систем сопряжения, типичны сигналы ионов $[M-\text{H}]^-$. Химическая ионизация с детектированием отрицательно заряженных ионов не накладывает принципиальных ограничений на природу газов-реактентов (обычно используют метан), но в некоторых случаях применяют смеси с галогенсодержащими веществами, например CH_3OH и CHCl_3 [262] или CH_4 и CH_2Cl_2 [263]. Этот прием приводит к преимущественному образованию анионов $[M+\text{Cl}]^-$.

При таких условиях ионизации изучены масс-спектры и условия оптимального детектирования серии пентафторфенильных соединений $\text{C}_6\text{F}_5\text{R}$ ($\text{R}=\text{F, CH}_3, \text{NH}_2, \text{OH, SH, OCH}_3, \text{OCOCH}_3, \text{CHO, NO}_2$ и CN) [264], пентафторбензоильных производных аминокислот [92], хлор- и фторхлорэтиленов [265, 266], пентафторпропионатов производных гидроксиламина [267], хлорглюкуронидов [268], трифторацетильных производных полиолов (в частности, миоинозитола [269]), производных α, β -дифторкоричной кислоты [270], галогенсодержащих производных дипептидов и их метаболитов [271] и др. Помимо большой чувствительности метода, обусловленной высокой эффективностью ионизации, близкой к 100%, спектры отрицательных ионов галогенсодержащих соединений в ряде случаев обладают высокой структурной специфичностью, что позволяет различать изомеры, имеющие сходные спектры положительных ионов. Только этот способ позволяет дифференцировать перфтор-1,3-бутадиен и изомерные ему перфтор-2-бутил и -циклогексен [272]. Высокая чувствительность метода обуславливает его широкое применение при анализе токсичных полихлорированных ароматических соединений в режиме хромато-масс-спектрометрического анализа [154—161, 273—277].

Детектирование отрицательных ионов возможно также в процессе так называемой термораспылительной ионизации в жидкостных хромато-масс-спектрометрах, используемых при анализе нелетучих или термически нестабильных соединений, в том числе пестицидов [278—280]. Процесс образования анионов можно регулировать с помощью специальных добавок галогенсодержащих веществ к элюенту. Например, введение в него всего 0,1—1% хлорацетонитрила заметно повышает чувствительность детектирования фенолов за счет образования ионов $[M+\text{Cl}]^-$.

Вопросам масс-спектрометрического исследования одного из важнейших типов нелетучих соединений—органических солей, среди которых значительную часть составляют соли галогенводородных кислот, посвящен обзор [281]. Из числа специальных методов ионизации, применяемых при регистрации масс-спектров подобных веществ и высококипящих галогенпроизводных, следует отметить полевую десорбцию пестицидов [282], в том числе в сочетании с разделением смесей на жидкостном хроматографе [283]. В условиях фотоионизации получены и проанализированы масс-спектры галогенметанов [284], 1,1-дифторэтана [285], 1,1-дихлордифторэтена [286], фторэтенов [287] и производных

5-фторурацила [288]. Один из перспективных методов вторичной ионной эмиссии с ионизацией на твердых подложках, так называемая бомбардировка быстрыми атомами (FAB), был применен для изучения фторалкилсульфонатов [289], метаболитов 2-хлор-N-изопропилацетанила [290], иодоксамовой кислоты и ее диметилового эфира [291] и галогенидов некоторых элементов IV группы Периодической системы [292].

* * *
* *

Многообразие существующих и постоянная разработка новых методов хроматографической и масс-спектрометрической идентификации и количественного определения галогенсодержащих органических соединений обусловлены необходимостью решения ряда принципиальных и актуальных задач. Одной из них является проблема загрязнения окружающей среды веществами, имеющими почти исключительно антропогенное происхождение. Это проявляется в отсутствии эффективных природных механизмов их разрушения и приводит к накоплению в различных объектах с последующим кумулятивным действием. Остро дискуссионными в настоящее время являются вопросы влияния выбросов летучих фторхлоруглеводородов в атмосферу на стабильность озонового слоя. Не может вызывать сомнений важность надежного контроля содержания ароматических полихлорированных органических соединений в пищевых продуктах, почвах, природных и сточных водах и т. д.

Необходимость эффективного решения перечисленных задач предъявляет совокупность специальных требований к аналитическим методам определения галогенпроизводных. В число этих требований входит обеспечение минимального предела обнаружения, уменьшение систематической и случайной составляющих погрешности анализа и охарактеризованные в настоящем обзоре вопросы достижения максимальной селективности определения ГОС на фоне преобладающих количеств мешающих компонентов иной химической природы. Кроме того, совершенно особый тип задач составляет повышение эффективности методов интерпретации данных хроматографического и хромато-масс-спектрометрического анализа при установлении состава и строения неизвестных компонентов в сложных смесях. Наибольшие трудности представляют структурный анализ и идентификация фторсодержащих соединений, вследствие чего совершенствование таких алгоритмов оказывается весьма актуальным.

В заключение следует отметить, что отраженное в обзоре многообразие способов и приемов практического выполнения всех стадий хроматографического и хромато-масс-спектрометрического анализа и идентификации ГОС в различных объектах является объективной предпосылкой выбора наиболее оптимальных из них при решении конкретных задач. Однако изложенную характеристику определения ГОС по одному из важнейших критериев — максимальной селективности — не следует рассматривать изолированно от других параметров аналитических методик, особенно по такому критерию, как надежность идентификации этих соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Другов Ю. С., Горячев Н. С.//Журн. аналит. химии. 1981. Т. 36. С. 371.
2. Беликов А. В., Другов Ю. С.//Там же. 1981. Т. 36. С. 1624.
3. Другов Ю. С.//Завод. лаб. 1983. Т. 49. № 11. С. 16.
4. Другов Ю. С., Березкин В. Г.//Газохроматографический анализ загрязненного воздуха. М.: Химия, 1981. 256 с.
5. Application of Mass Spectrometry to Trace Analysis/Ed. S. Facchetti. Amsterdam: Elsevier, 1982. 321 р.
6. Другов Ю. С., Беликов А. В., Дьякова Г. А., Тульчинский В. М. Методы анализа загрязнений воздуха. М.: Химия, 1984. 384 с.
7. Исидоров В. А., Зенкевич И. Г. Хромато-масс-спектрометрическое определение следов органических веществ в атмосфере. Л.: Химия, 1982. 136 с.
8. Исидоров В. А. Органическая химия атмосферы. Л.: Химия, 1985. 265 с.

9. Дженнингс *В.*, *Pann A.* Подготовка образцов для газохроматографического анализа/Пер. с англ. М.: Мир, 1986. 118 с.
10. *Ulm K.*//J. Fluor. Chem. 1982. V. 21. P. 69.
11. *Seckar J. A., Trochimowicz H. J., Hogan G. K.*//Food and Chem. Toxicol. 1986. V. 24. P. 237.
12. *Mercier M., Lans M., De Gerlache J.* Mutagenicity, Carcinog. and Teratogenicity Ind. Pollutants. N. Y., 1984. P. 281.
13. *Пашин Ю. В., Козаченко В. И., Зацепилова Т. А., Бахитова Л. М.* Химические мутагены окружающей среды. М.: Наука, 1983. 140 с.
14. *Molina M. J., Rowland F. S.*//Nature. 1974. V. 249. P. 810.
15. *Molina M. J., Rowland F. S.*//Rev. of Aerophys. and Space Phys. 1974. P. 1.
16. *Исидоров В. А., Зенкевич И. Г.*//Докл. АН СССР. 1985. Т. 280. С. 223.
17. *Исидоров В. А., Иоффе Б. В.*//Там же. 1986. Т. 287. С. 86.
18. *Noy T., Fabian P., Borchers R. et al.*//J. Chromatogr. 1987. V. 393. P. 343.
19. *Macholz R.*//Nahrung. 1982. B. 26. S. 747.
20. *Gumsch K., Haentzschel H.*//Luft und Kaegetechn. 1982. B. 18. S. 196.
21. *Thompson H. C., Kendall D. C., Korfsmacher W. A. et al.*//Environ. Sci. and Technol. 1986. V. 20. P. 597.
22. *Berg W. W., Heidt L. E., Pollock W. et al.*//Geophys. Res. Lett. 1984. V. 11. P. 429.
23. *Ochme M., Mane S.*//Fresenius Z. Anal. Chem. 1984. V. 319. P. 141.
24. *Murata T. J.*//Environ. Pollut. Contr. 1984. V. 20. P. 145.
25. *Paasivirta J., Kuunila M., Paukku R.*//Chemosphere. 1985. V. 14. P. 1741.
26. *Афанасьев М. И., Вулых Н. К., Загузина А. Н. и др.*//Мониторинг фонового загрязнения природной среды. 1985. Вып. 3. С. 27.
27. *Kashimoto T.*//Environ. Conserv. Eng. 1984. V. 13. P. 389.
28. *Patterson D. G., Holler J. S., Lapeza C. R. et al.*//Anal. Chem. 1986. V. 58. P. 705.
29. *Rawls R. L., O'Sullivan D. A.*//Chem. and Eng. News. 1976. V. 54. P. 27.
30. *Mazer T., Hileman F. D., Noble R. W., Brooks J. J.*//Anal. Chem. 1983. V. 55. P. 104.
31. *Rghei H. O., Eiceman G. A.*//Chemosphere. 1985. V. 14. P. 167.
32. *Benfenati E., Gizzi F., Reginato R. et al.*//Ibid. 1983. V. 12. N 9—10. P. 1151.
33. *Ballschmiter K., Kroemer W., Magg H. et al.*//Ibid. 1984. V. 13. P. 1139.
34. *Czuczwa J. M., Hites R. A.*//Environ. Sci. and Technol. 1986. V. 20. P. 195.
35. *Schaefer W., Ballschmiter K.*//Chemosphere. 1986. V. 15. P. 755.
36. *Oyler A. R., Liukkonen R. J., Lukasewycz M. K. et al.*//Environ. Health Perspect. 1982. V. 46. P. 73.
37. *Onodera S., Iino N., Matsuda M., Ishikura S.*//J. Chromatogr. 1983. V. 265. P. 201.
38. *Kissa E.*//Anal. Chem. 1983. V. 55. P. 1222.
39. *Vierkorm-Rudolph B., Savelsberg M., Bachman K.*//J. Chromatogr. 1979. V. 186. P. 216.
40. *Anthony L. J., Prescott B. E.*//Ibid. 1983. V. 264. P. 405.
41. *Noshiro M., Yarita T., Yonemori S.*//Repts Res. Lab., Asahi glass Co., 1984. V. 34. P. 197.
42. *Chepelin J. M., Barrow C., White E. L.*//Anal. Chem. 1984. V. 56. P. 1194.
43. *Melcher R. G., Caldecourt V. J.*//Ibid. 1980. V. 52. P. 875.
44. *Kuster W. C., Goldak F. D., Fehsenfeld F. C.*//J. Chromatogr. 1981. V. 205. P. 271.
45. *Fushimi K., Sugimura Y.*//Pap. Meteorol. and Geophys. 1981. V. 32. P. 313.
46. *Ballschmiter K., Mayer P., Class T.*//Fresenius Z. Anal. Chem. 1986. V. 323. P. 334.
47. *Sykes A. L., Wagoner D. E., Decker C. E.*//Ibid. 1980. V. 52. P. 1630.
48. *Зубашвили Г. М., Мусакина В. П., Мусакин Г. А. и др.*//Журн. прикл. химии. 1981. Т. 54. С. 1159.
49. *Paryczak T., Balczewska H., Ignaczak W. et al.*//Bromatol. Chem. Toksykol. 1985. V. 18. P. 69—73.
50. *DeBortoli M., Pecchio E.*//J. High. Resol. Chromatogr. and Chromatogr. Commun. 1985. V. 8. P. 422.
51. *D'Otavio T. W., Goodrich R. W., Dietz R. N.*//Environ. Sci. Technol. 1986. V. 20. P. 100.
52. *Цибульская И. А., Зенкевич И. Г., Родин А. А.*//Тез. докл. IX Всесоюз. конф. по газовой хроматографии. Куйбышев. 1987. С. 275.
53. *Crescentini G., Bruner F. J.*//Fluor. Chem. 1980. V. 16. P. 621.
54. *Seshadri S., Bozzelli J. W.*//Chemosphere. 1983. V. 12. P. 809.
55. *Ericsson M. D., Alsup M. K., Hyldburg P. A.*//Anal. Chem. 1981. V. 53. P. 1265.
56. *Clark A. I., McIntyre A. E., Lester J. N. et al.*//J. Chromatogr. 1982. V. 252. P. 147.
57. *Lieber M. A., Berk H. C.*//Anal. Chem. 1984. V. 56. P. 2134.
58. *Pankow J. F., Kristensen T. J.*//Ibid. 1983. V. 55. P. 2187.
59. *Yeboah P. O., Kilgore W. W.*//Bull. Environ. Contam. and Toxicol. 1984. V. 33. P. 13.
60. *Graydon J. W., Grob K.*//J. Chromatogr. 1983. V. 254. P. 265.
61. *MacLeod G., Ames J. M.*//Ibid. 1986. V. 355. P. 393.
62. *Walling J. F., Bumgarner J. E., Driscoll D. J. et al.*//Atmos. Environ. 1986. V. 20. P. 51.
63. *Namiesnik J., Torres L., Kozlowski E. et al.*//J. Chromatogr. 1981. V. 208. P. 239.
64. *Wennrich L., Engewald W., Welsch T.*//Chem. Techn. 1981. V. 33. P. 203.
65. *Billings W. N., Bideman T. F.*//Atmos. Environ. 1983. V. 17. P. 383.
66. *Витенберг А. Г., Иоффе Б. В.* Газовая экстракция в хроматографическом анализе. Парофазный анализ и родственные методы. Л.: Химия, 1981. 280 с.
67. *Mehrhan M.*//J. Chromatogr. Sci. 1985. V. 23. P. 546.
68. *House M.*//Anal. Chem. 1983. V. 20. P. 423.

69. *Castello G., Gerbino T. C., Kanitz S.*//*J. Chromatogr.* 1982. V. 247. P. 263.
70. *Kolb B., Auer M., Pospisil P.*//*Ibid.* 1983. V. 279. P. 341.
71. *Rinne D., Bieber C.*//*Fresenius Z. Anal. Chem.* 1986. V. 325. P. 153.
72. *Wang T., Lenahan R.*//*Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 1984. V. 32. P. 429.
73. *Muelner J., Riedel F.*//*Communs. Eur. Communities. Rep. EUR 9436.* 1984. P. 373.
74. *Aggazzotti G., Predieri G., Fantuzzi G.*//*J. Chromatogr.* 1987. V. 416. P. 125.
75. *Задимов В. В., Потапова М. П., Уваров А. В.*//Лакокрас. матер. и их применение. 1986. № 6. С. 40.
76. *Калмыкова Т. А., Лазарис А. Я.*//Журн. аналит. химии. 1986. Т. 41. С. 2080.
77. *Heikes D. L.*//*J. Off. Anal. Chem.* 1987. V. 70. P. 176.
78. *Быстрова Г. И., Зенкевич И. Г., Иоффе Б. В.*//Вестн. ЛГУ. Физика. Химия. 1984. № 22. С. 60.
79. *Иоффе Б. В., Быстрова Г. И., Зенкевич И. Г.*//Журн. аналит. химии. 1985. Т. 40. С. 306.
80. *Weidenhoffer Z., Plzak Z., Dolansky J.*//*J. Chromatogr.* 1985. V. 350. P. 324.
81. *Burchill P., Herod A. A., Marsh K. M., Pritchard E.*//*Water Res.* 1983. V. 17. P. 1905.
82. *Oliver B. G., Bothen K. D.*//*Anal. Chem.* 1980. V. 52. P. 2066.
83. *Oliver B. G., Nicol K. D.*//*Chromatographia*, 1982. V. 16. P. 336.
84. *Steinwandter H., Zimmer L.*//*Fresenius Z. Anal. Chem.* 1983. V. 316. P. 705.
85. *Vian A. C., Karasek F. W.*//*J. Chromatogr.* 1983. V. 270. P. 235.
86. *Gross M. L.*//*J. Chem. Educ.* 1982. V. 59. P. 921.
87. *Boyce S. D., Horning J. F.*//*Water Res.* 1983. V. 17. P. 685.
88. *Grob K., Habich A.*//*J. High Resol. Chromatogr. and Chromatogr. Communs.* 1983. V. 6. P. 11.
89. *Zlatkis A., Wang F. S., Shandfield H.*//*Anal. Chem.* 1983. V. 55. P. 1848.
90. *Fogelqvist E., Larsson M.*//*J. Chromatogr.* 1983. V. 279. P. 297.
91. *Drozd J.*//*Chemical Derivatization in Gas Chromatography.* Amsterdam: Elsevier, 1981. 156 p.
92. *Netting A. G., Duffield A. M.*//*Biomed. Mass Spectrom.* 1985. V. 12. P. 668.
93. *Akano Y., Kadota T., Nagate J. et al.*//*J. Chromatogr. Biomed. Appl.* 1984. V. 310. P. 251.
94. *Крылов А. И., Бородина В. Л., Рогозкин В. А.*//Журн. аналит. химии, 1986. Т. 41. С. 2235.
95. *Büser W., Erbersdobler H. F.*//*J. Chromatogr.* 1984. V. 303. P. 234.
96. *Nilsson B., Zopf D.*//*Glycoconjugates. Proc. VI Int. Symp. Tokyo*, 1981. P. 248.
97. *Nilsson B., Zopf D.*//*Meth. Enzym.* 1982. V. 83. P. 46.
98. *Nilsson B., Zopf D.*//*Arch. Biochem. and Biophys.* 1983. V. 222. P. 628.
99. *Robards K., Whitelaw M.*//*J. Chromatogr.* 1986. V. 373. P. 81.
100. *Carlucci G., Airoldi L., Fenelli R. et al.*//*J. Chromatogr. Biomed. Appl.* 1984. V. 311. P. 141.
101. *Кириченко В. Е., Питерских И. А., Спешилова А. И. и др.*//Журн. аналит. химии. 1987. Т. 42. С. 1294.
102. *Barker S. A., Tolbert L. C., Brown G. B.*//*Org. Mass. Spectrom.* 1986. V. 21. P. 267.
103. *Ray S. D., McKay G., Howess E. M. et al.*//*J. Chromatogr. Biomed. Appl.* 1984. V. 310. P. 307.
104. *Baker G. B., Wong J. T. F., Contts R. T. et al.*//*J. Chromatogr.* 1987. V. 392. P. 317.
105. *Brooks J. B., Basta M. T., Alley C. C. et al.*//*J. Chromatogr. Biomed. Appl.* 1984. V. 309. P. 269.
106. *Verheyen T. V., Johns R. B.*//*Anal. Chem.* 1983. V. 55. P. 1564.
107. *Линдберг Л. Ф., Попов С. А.*//Журн. аналит. химии. 1987. Т. 42. С. 139.
108. *Иванова Н. Т., Франгулян Л. А.* Газохроматографический анализ нестабильных и реакционноспособных соединений. М.: Химия, 1979. 232 с.
109. *Bruner F., Crescentini G., Mangani G. et al.*//*Anal. Chem.* 1981. V. 53. P. 798.
110. *Supelco Chromatogr. Suppl. Internat. Cat.* 1982, N 20. 240 p.
111. *Ghaoni L., Dessai E., Wentworth W. E. et al.*//*Chromatographia*. 1985. V. 20. P. 75.
112. *Williams D. T., Lebel G. I., Furmanczyk T.*//*Chemosphere.* 1980. V. 9. P. 45.
113. *Vogt W., Jacob K., Ohneserge A. B., Schwertfeger G.*//*J. Chromatogr.* 1981. V. 217. P. 91.
114. *McLeod K. E.*//*Environ. Sci. Technol.* 1981. V. 15. P. 926.
115. *Garcia-Gutierrez A., McIntyre A. E., Lester J. N., Perry R.*//*Sci. Technol. Letters.* 1983. V. 4. P. 129.
116. *Ballschmiter K., Schäfer W., Buchert H.*//*Fresenius Z. Anal. Chem.* 1987. V. 326. P. 253.
117. *Onuska F. I., Terry K. A.*//*J. High Resolut. Chromatogr. and Chromatogr. Communs.* 1986. V. 9. P. 671.
118. *Bergman A., Reutergardh L., Ahlman M.*//*J. Chromatogr.* 1984. V. 291. P. 392.
119. *Tuinstra G. M. T., Roos A. H., Griepink B., Wells D. E.*//*J. Hihg Resolut. Chromatogr. and Chromatogr. Communs.* 1985. V. 8. P. 475.
120. *Smith R. M., O'Keefe P. W., Hilker D. R., Aldons K. M.*//*Anal. Chem.* 1986. V. 58. P. 2414.
121. *Hollod G. J., Eisenreich S. J.*//*Anal. Chim. Acta.* 1981. V. 124. P. 31.
122. *Slan H. J., Steinbach B.*//*J. Chromatogr.* 1984. V. 290. P. 311.
123. *Gorsky T., Buda W.*//*Rock. Paust. hig.* 1981. V. 32. P. 271.
124. *Guenther F. R., Chesler S. N.*//*J. High Resolut. Chromatogr. and Chromatogr. Communs.* 1983. V. 6. P. 684.
125. *Чмиль В. Д.*//Журн. аналит. химии. 1983. Т. 38. С. 2224.

126. *Shalaby L. M.*//*Biomed. Mass Spectrom.* 1985. V. 12. P. 261.
127. *Nair J., Munir K. M., Rhide S. V.*//*J. Liquid Chrom.* 1983. V. 6. P. 2829.
128. *Hawthorne S. B., Miller D. J.*//*J. Chromatogr.* 1987. V. 403. P. 63.
129. *Lee E. D., Henion J. D.*//*J. High Resolut. Chromatogr. and Chromatogr. Commun.* 1986. V. 9. P. 172.
130. *Fernandez S. J., Murphy L. P., Rankin R. A.*//*Anal. Chem.* 1984. V. 56. P. 1285.
131. *Makide Y., Kanai Y., Tominaga T.*//*J. Chem. Soc. Jap.* 1981. P. 133.
132. *Stottmeister E., Hendel P., Engewald W.*//*Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 1986. V. 14. P. 573.
133. *De Guevara O. L., Godov A. A., De Nava C. C.*//*J. Chromatogr.* 1987. V. 403. P. 350.
134. *Bertrand M. J., Stefanidis S., Donais A., Sarrasin B.*//*J. Chromatogr.* 1986. V. 354. P. 331.
135. *Кириченко В. Е., Куликова Г. С., Пашкевич К. П.*//*Охрана природы и применение химических средств в лесном и сельском хозяйстве.* Л.: Изд-во АН СССР, 1981. С. 139.
136. *Reineke F. J., Baechmann K.*//*J. Chromatogr.* 1985. V. 323. P. 323.
137. *Wells G.*//*J. Chromatogr.* 1985. V. 436. P. 1.
138. *Vidal-Madjar C., Party F., Excoffier J. L., Behassy S.*//*J. Chromatogr.* 1981. V. 203. P. 247.
139. *Schmidt W. P., Rook H. L.*//*Anal. Chem.* 1983. V. 55. P. 290.
140. *Маэда М., Мунэмона М.*//*Kagaku (Jap.)*. 1984. Т. 39. С. 282.
141. *Bacaloni A., Goretti G., Lagana A. et al.*//*Anal. Chem.* 1980. V. 52. P. 2033.
142. *Клещева М. С., Шабрина Н. Е., Корчнова И. Т., Шувалова Н. Б.*//*Журн. аналит. химии.* 1980. Т. 35. С. 128.
143. *Narang R. S., Bush B.*//*Anal. Chem.* 1980. V. 52. P. 2076.
144. *Dumas T., Bond E. J.*//*J. Agr. Food Chem.* 1985. V. 33. P. 276.
145. *Goldan P. D., Fehsenfeld F. S., Kuster W. C. et al.*//*Anal. Chem.* 1980. V. 52. P. 1751.
146. *Suzuki M.*//*J. Chromatogr.* 1984. V. 312. P. 403.
147. *Fitch W. L., Sauter A. D.*//*Anal. Chem.* 1983. V. 55. P. 832.
148. *Gebhart J. E., Hayes T. L., Alford-Stevens A. L., Budde W. L.*//*Anal. Chem.* 1985. V. 57. P. 2458.
149. *Silivon L. E., Gebhart J. E., Hayes T. L. et al.*//*Anal. Chem.* 1985. V. 57. P. 2464.
150. *Fung D., Boyd R. K., Safe S., Ohittim B. G.*//*Biomed. Mass Spectrom.* 1985. V. 12. P. 247.
151. *Meyer C. M., O'Keefe P. W., Briggs R. G., Hiltner D. R.*//*Biomed. and Environ. Mass Spectrom.* 1986. V. 13. P. 47.
152. *Iida Y., Daishima S., Kashiwagi T.*//*Bunseki Kagaku.* 1983. V. 32. P. 80.
153. *Voyksner R. D., Bursey J. T., Pack T. W., Porch R. L.*//*Anal. Chem.* 1986. V. 58. P. 621.
154. *Lewis E., Jamienson N. D.*//*Int. J. Mass Spectrom. and Ion Phys.* 1983. V. 48. P. 303.
155. *Oehme M., Mano S., Stray H.*//*J. Chromatogr.* 1983. V. 279. P. 649.
156. *Mitchum R. K., Korfomacher W. A., Althaus J. R.*//*Org. Mass Spectrom.* 1984. V. 19. P. 63.
157. *Oehme M., Korschmer P.*//*Anal. Chem.* 1984. V. 56. P. 2754.
158. *Shang-Zhi S., Duffield A. M.*//*J. Chromatogr.* 1984. V. 284. P. 157.
159. *Zarr N., Lindgren J. L., Jenks J. M.*//*Abstr. Pap. Pittsburg Conf.* New Orleans, 1985. P. 719.
160. *Miles W. F., Curprasad N. P., Malis G. P.*//*Anal. Chem.* 1985. V. 57. P. 1133.
161. *Ramdahl T., Carlberg G. E., Kolsaker P.*//*Sci. Total Environ.* 1986. V. 48. P. 147.
162. *Korfomacher W. A., Mitchum R. K., Hileman F. D., Mazer T.*//*Chemosphere.* 1983. V. 12. P. 1243.
163. *Korfomacher W. A., Mitchum R. K.*//*Org. Mass Spectrom.* 1984. V. 19. P. 299.
164. *Eckhoff M. A., Ridgway T. H., Caruso J. A.*//*Anal. Chem.* 1983. V. 55. P. 1004.
165. *Slatkavitz K. J., Uden P. C., Hoey L. B., Barnes R. M.*//*J. Chromatogr.* 1984. V. 302. P. 277.
166. *Keane J. M., Fry R. G.*//*Abstr. Pap. Pittsburg Conf.* Atlantic City. 1986. P. 843.
167. *Jansen G. W., Huf E. A., De Jong H. J.*//*Spectrochim. Acta. Pt B.* 1985. V. 40. P. 307.
168. *Coode S. R., Chambers B., Buddin N. P.*//*Spectrochim. Acta. Pt B.* 1985. V. 40. P. 329.
169. *Burguera M., Burguera J. L.*//*Anal. Chim. Acta.* 1983. V. 153. P. 53.
170. *Piringer O., Wolff E.*//*J. Chromatogr.* 1984. V. 284. P. 373.
171. *Driscoll J. N., Conron D. W., Ferioli P.*//*Ibid.* 1984. V. 302. P. 269.
172. *Nulton C. P., Haile C. L., Redford D. P.*//*Anal. Chem.* 1984. V. 56. P. 598.
173. *Shushan B., Tanner S. D.*//*Chemosphere.* 1985. V. 14. P. 843.
174. *Ligon W. V., May R. J.*//*Anal. Chem.* 1986. V. 58. P. 558.
175. *Voyksner R. D., Hass J. R., Sovoccol G. W., Bursey M. M.*//*Ibid.* 1983. № 4. P. 744.
176. *Sakuma T., Shushan B. I., Davidson W. R., Nascon S.*//*Abstr. Pap. Pittsburg Conf.* Atlantic City. 1982. P. 665.
177. *Shushan B., Thomson B. A., Danylewicz-May L., Fulford J.*//*Ibid.* 1982. P. 201.
178. *Hunt D. F., Shabanowitz J., Harvey T. M.*//*Anal. Org. Micropollutants Water. Proc. III. Eur. Symp.* Oslo, 1983. P. 53.
179. *Tembreull R., Sinchung H., Pang Ho Ming, Lubmak D. M.*//*Anal. Chem.* 1985. V. 57. P. 1186.
180. *Croun D. R., Harsch D. E.*//*Anal. Letters.* 1979. V. 12. P. 1489.
181. *Alben K.*//*Anal. Chem.* 1980. V. 52. P. 1821.
182. *Olynyk P., Budde W. L., Eichenberger J. W.*//*J. Chromatogr. Sci.* 1981. V. 19. P. 377.

183. Collard R. S., Irwin M. M.//*Talanta*. 1983. V. 30. P. 811.
184. Hargesheimer E. E.//*J. Assoc. Offic. Anal. Chem.* 1984. V. 67. P. 1067.
185. Gallegos E. J.//*Anal. Chem.* 1981. V. 53. P. 187.
186. Crescentini G., Mangani F., Mastrogiacomo A. R., Cappiello A. et al.//*J. Chromatogr.* 1983. C. 280. P. 146.
187. Вигдергауз М. С., Семенченко Л. В., Езрец В. А., Богословский Ю. Н. Качественный газохроматографический анализ. М.: Наука, 1978. 244 с.
188. Зенкевич И. Г.//*Журн. аналит. химии*. 1984. Т. 39. С. 1297.
189. Sprouse J. F., Varano A.//*Internat. Laboratory*. 1984. № 6. P. 54.
190. Weber L.//*J. High Resolut. Chromatogr. and Chromatogr. Commun.* 1986. V. 9. P. 446.
191. Castello G., D'Amato G.//*J. Chromatogr.* 1986. V. 354. P. 65.
192. Korhonen I. O. O.//*Ibid.* 1984. V. 288. P. 51.
193. Haken J. K., Korhonen I. O. O.//*Ibid.* 1984. V. 284. P. 474.
194. Korhonen I. O. O.//*Chromatographia*. 1982. V. 15. P. 505.
195. Korhonen I. O. O.//*Ibid.* 1985. V. 324. P. 181.
196. Korhonen I. O. O., Lind M. A.//*J. Chromatogr.* 1985. V. 322. P. 97.
197. Haken J. K., Korhonen I. O. O.//*Ibid.* 1986. V. 356. P. 79.
198. Haken J. K., Korhonen I. O. O.//*Ibid.* 1985. V. 319. P. 131.
199. Haken J. K., Madden B. G., Korhonen I. O. O.//*Ibid.* 1985. V. 325. P. 61.
200. Haken J. K., Korhonen I. O. O.//*Ibid.* 1986. V. 357. P. 253.
201. Evans M. B., Haken J. K.//*Ibid.* 1986. V. 351. P. 155.
202. Korhonen I. O. O., Lind M. A.//*J. Chromatogr.* 1985. V. 322. P. 83.
203. Korhonen I. O. O.//*Ibid.* 1986. V. 360. P. 63.
204. Korhonen I. O. O.//*Ibid.* 1986. V. 357. P. 107.
205. Korhonen I. O. O.//*Ibid.* 1985. V. 321. P. 467.
206. Bermejo J., Blanco C. G., Guillen M. D.//*Ibid.* 1985. V. 331. P. 237.
207. Korhonen I. O. O., Knuutinen J.//*Ibid.* 1984. V. 292. P. 345.
208. Korhonen I. O. O.//*Ibid.* 1984. V. 315. P. 185.
209. Korhonen I. O. O., Lind M. A.//*Ibid.* 1985. V. 328. P. 325.
210. Чмил В. Д., Сакодынский К. И.//*Журн. аналит. химии*. 1984. Т. 39. С. 1105.
211. Korfmacher W. A., Mitchum R. K.//*J. High Resolut. Chromatogr. and Chromatogr. Commun.* 1982. V. 5. P. 681.
212. Hale M. D., Hileman F. D., Mazer T. et al.//*Anal. Chem.* 1985. V. 57. P. 640.
213. Dunn W. J., Koehler M., Stalling D. L., Schwartz T. R.//*Anal. Chem.* 1986. V. 58. P. 1835.
214. Donelly J. R., Munslow W. D., Mitchum R. K., Sevoccol G. W.//*J. Chromatogr.* 1987. V. 392. P. 51.
215. Dunn W. J., Stalling D. L., Schwartz T. R. et al.//*Anal. Chem.* 1984. V. 56. P. 1308.
216. Burkhard L. P., Weininger D.//*Ibid.* 1987. V. 59. P. 1187.
217. D'Agostino P. A., Provost L. R.//*J. Chromatogr.* 1985. V. 331. P. 47.
218. Saxton W. L.//*Ibid.* 1987. V. 393. P. 175.
219. Schwartz T. R., Petty J. D., Kaiser E. M.//*Anal. Chem.* 1983. V. 55. P. 1839.
220. Головин Г. В., Смольченко А. И., Федоров К. П., Руденко Б. А.//*Журн. аналит. химии*. 1984. Т. 39. С. 723.
221. Schwartz T. B., Campbell R. D., Stalling D. L. et al.//*Anal. Chem.* 1984. V. 56. P. 1303.
222. Yasuhara A., Morita M., Fuwa K.//*J. Chromatogr.* 1985 V. 328. P. 35.
223. Hall G. L., Whitehead W. E., Mourer C. R., Shibamoto T.//*J. High Resolut. Chromatogr. and Chromatogr. Commun.* 1986. V. 9. P. 266.
224. Enqvist J., Hesso A.//*Kemia-Kemi*. 1982. V. 9. P. 176.
225. Manninen A., Kuitunen M. L., Julin L.//*J. Chromatogr.* 1987. V. 394. P. 465.
226. Вульфсон Н. С., Заикин В. Г., Микая Л. И. Масс-спектрометрия органических соединений. М.: Химия, 1986. 312 с.
227. Зенкевич И. Г., Иоффе Б. В. Интерпретация масс-спектров органических соединений. Л.: Химия, 1986. 176 с.
228. Labrosse J. L., Anderegg R. J.//*J. Chromatogr.* 1984. V. 314. P. 83.
229. Labrosse J. L., Anderegg R. J.//*Ibid.* 1984. V. 314. P. 93.
230. Milne G. W. A., Budde W. L., Heller S. R. et al.//*Org. Mass Spectrom.* 1982. V. 17. P. 547.
231. Eichelberger J. W., Harris L. E., Budde W. L.//*Anal. Chem.* 1975. V. 47. P. 45.
232. Internat. Org. of Legal Metrology. Oct. 1985. GC/MS Data System for Analysis of Org. Pollutants in Water. ОИТМ Rep. Secr., PS 17/RS2, 26 p.
233. Бочкарев В. Н., Поливанов А. Н., Слюсаренко Т. Ф. и др.//*Журн. общ. химии*. 1981. Т. 51. С. 824.
234. Hill S. T., Mokotoff M.//*J. Org. Chem.* 1984. V. 49. P. 1441.
235. Зенкевич И. Г., Другов М. В.//*Теор. и эксп. химия*. 1987. № 2. С. 226.
236. Espenbeter A. A., Struchkov Y. T., Kolesnikov S. P., Nefedov O. M.//*J. Organomet. Chem.* 1984. V. 275. P. 33.
237. Балодис К. А., Медне Р. С., Нейланд О. Я. и др.//*Журн. орган. химии*. 1985. Т. 21. С. 2423.
238. Yonemoto K., Kakizaki F., Yamamoto G. et al.//*Bull. Chem. Soc. Jap.* 1985. V. 58. P. 3346.
239. Rothwell A. P., Cooks R. G., Singh T. V. et al.//*Org. Mass Spectrom.* 1985. V. 20. P. 757.
240. Oxinos K., Parlar H., Korte F.//*Chemosphere*. 1981. V. 10. P. 63.

241. *Pyysalo H., Wickstroem K., Litmanen R. et al.*//Finn. Chem. Lett. 1983. N 1—2. P. 34.
242. *Onuska F. I.*//Mass Spectrom. Environ. Sci. N. Y., 1985. P. 405.
243. *Parker C. E., Albro P. W., Bobehrieth M. J. et al.*//J. Chromatogr. Biomed. Appl. 1983. V. 278. P. 1.
244. *Tondeur Y., Albro P. W., Hass J. R. et al.*//Anal. Chem. 1984. V. 56. P. 1344.
245. *Alford-Stevens A. L., Bellar T. A., Eichelberger J. W., Budde W. L.*//Anal. Chem. 1986. V. 58. P. 2022.
246. *Bhargava N., Anand M., Agrawal M. et al.*//Indian J. Chem. 1982. V. 21. B. P. 691.
247. *Minard R. D., Allcock H. R.*//Org. Mass Spectrom. 1983. V. 18. P. 178.
248. *Harris P. J., Minard R. D., Allcock H. R.*//Org. Mass Spectrom. 1983. V. 18. P. 268.
249. *Gleria M., Audisio G., Daolio S. et al.*//Macromolecules. 1984. V. 17. P. 1230.
250. *Harris P. J., Wiutams K. B.*//Org. Mass Spectrom. 1984. V. 19. P. 248.
251. *Gleria M., Daolio S., Maccioni A. M. et al.*//Org. Mass Spectrom. 1985. V. 20. P. 686.
252. *Harris P. J., Minard R. D., Allcock H. R.*//Org. Mass Spectrom. 1985. V. 20. P. 321.
253. *Ouassini A., De Jaeger R., Heubel J.*//Z. Anorg. und Allg. Chem. 1985. B. 351. S. 188.
254. *Bamgboye T. T., Bamgboye O. A.*//Spectrochim. Acta. 1985. V. 41. P. 981.
255. *Castera P., Faucher J. P., Guerod G. et al.*//Inorg. Chim. Acta. 1985. V. 108. P. 29.
256. *Kidwell D. A., Biemann K.*//Anal. Chem. 1982. V. 54. P. 2462.
257. *Sleck L. W.*//Ibid. 1983. V. 55. P. 38.
258. *Sortay C., Flammang R., Maquestiau A.*//Bull. Soc. Chim. Belg. 1985. V. 94. P. 727.
259. *Hiracka K., Morise K., Shoda T.*//Int. J. Mass Spectrom. and Ion Process. 1985. V. 67. P. 11.
260. *Stone J. A., Moote N. J., Wojtyniak A. C. M.*//Can. J. Chem. 1985. V. 63. P. 2608.
261. *Хвостенко Б. И.* Масс-спектрометрия отрицательных ионов в органической химии. М.: Наука, 1981. 160 с.
262. *Das K. G., Peddy A. M. et al.*//Org. Mass Spectrom. 1985. V. 20. P. 677.
263. *Deng Y., Peng A.* Қоюэзи хуасыц (Org. Chem.). 1985. № 3. С. 254.
264. *Gregor I. K., Guihau M.*//J. Fluor. Chem. 1983. V. 23. P. 549.
265. *Kaufel R., Illenberger E., Baumgaertel H.*//Chem. Phys. Lett. 1984. V. 106. P. 342.
266. *Illenberger E., Baumgaertel H., Suezer S.*//J. Electron. Spectrosc. and Relat. Phenom. 1984. V. 33. P. 123.
267. *Low G. K., Duffield A. M.*//Org. Mass Spectrom. 1985. V. 20. P. 595.
268. *Wickramanayake P. P., Deinzer M. L., Burlingame A. L.*//Biomed. Mass Spectrom. 1985. V. 12. P. 127.
269. *Turk J., Wolf B. A., Modaniel M. L.*//Biomed. and Environ. Mass Spectrom. 1986. V. 13. P. 234.
270. *Парахненко А. И., Некрасов Ю. С., Мазунов В. А. и др.*//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. № 6. С. 1307.
271. *Hashimoto S., Sakurai E., Mizobuchi M. et al.*//Biomed. Mass Spectrom. 1982. V. 9. P. 546.
272. *Suezer S., Illenberger E., Baumgaertel M. H.*//Org. Mass Spectrom. 1984. V. 19. P. 292.
273. *Cavallaro A., Bandi G., Invernizzi G. et al.*//Chlorinated dioxins and relat compounds. Impact Environ. Proc. Workshop, Roma, 1982. P. 55.
274. *Daishima S., Iida Y., Kajiki T.*//J. Chem. Soc. Jap., Chem. and Ind. Chem. 1984. N 5. P. 739.
275. *Daishima S., Iida Y., Kajiki T.*//Ibid. 1984. N 7. P. 1146.
276. *Stemmler E. A., Hites R. A.*//Anal. Chem. 1985. V. 57. P. 684.
277. *Swackhamer D. L., Charles M. J., Hites R. A.*//Ibid. 1987. V. 59. P. 913.
278. *Heumann K. G., Beer F., Weiss H.*//Mikrochim. Acta. 1983. V. 1. P. 95.
279. *Parker C. E., Yamaguchi K., Harvan D. L. et al.*//J. Chromatogr. 1985. V. 319. P. 273.
280. *Parker C. E., Smith R. W., Gaskell S. J., Bursey M. M.*//Anal. Chem. 1986. V. 58. P. 1661.
281. *Мильман Б. Л.*//Журн. аналит. химии. 1986. Т. 41. С. 1933.
282. *Головатый В. Г., Клисенко М. А. и др.*//Тез. докл. V Всесоюз. конф. по аналитической химии органических соединений. М.: Наука, 1984. С. 248.
283. *Watts C. D., Crathorne B., Fielding M., Steel C. P.*//Anal. Org. Micropollutants Water. Proc. III. Eur. Symp., Oslo. 1983. P. 120.
284. *Wang F., Cheng-Yu, Leroi G. E.*//Vac. Ultraviolet. Radiat. Phys., Proc. VII. Int. Conf., Jerusalem, 1983. P. 210.
285. *Heintz T., Baer R., Boerlin K., Juncon M.*//Chem. Phys. 1985. V. 94. P. 235.
286. *Rademann K., Jochims H. W., Baumgaertel H.*//J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 3459.
287. *Beckmann H. O., Braun W., Jochims H. W. et al.*//Chem. Phys. Lett. 1985. V. 121. P. 499.
288. *Орлов В. М., Пустобаев В. Н., Михайлов С. Н. и др.*//Биоорган. химия. 1984. Т. 10. С. 528.
289. *Lyon P. A., Tomer K. B., Gross M. L.*//Anal. Chem. 1985. V. 57. P. 2984.
290. *Larsen G. L., Ryhage R.*//Xenobiotica. 1982. V. 12. P. 855.
291. *Pitre D., Grandi M., Traidi P., Self R.*//Arch. Pharm. 1984. V. 317. P. 1037.
292. *Miller J. M., Fulcher A.*//Can. J. Chem. 1985. V. 63. P. 2308.

НПО Государственного института
прикладной химии, Ленинград

Ленинградский государственный университет