

цессе химического разоружения, создана и внедрена в практику функционирования аналитических лабораторий объектов по уничтожению ХО. Однако, как показывает опыт работ по метрологическому обеспечению объектов химического разоружения, в перечнях контролируемых веществ, приведенных в регламентах аналитического контроля, могут встречаться вещества (чаще всего это продукты детоксикации и деструкции токсичных химикатов), подлежащие контролю, но не имеющие соответствующих эталонов. Поэтому актуальным остается вопрос определения и актуализации перечня контролируемых веществ на вводимых в эксплуатацию объектах по уничтожению ХО и своевременная разработка и внедрение в практику химико-аналитического контроля необходимых государственных стандартных образцов этих веществ.

УДК 543.544:504.5

Анализ продуктов деструкции фосфорорганических отравляющих веществ гибридными методами

А. В. Шантроха, С. С. Алексенко, И. В. Егоров, В. Г. Мандыч

Саратовский военный институт радиационной, химической и биологической защиты

К группе показателей производственной и экологической безопасности на объектах по уничтожению химического оружия и прилегающих территориях [1] относятся концентрации отравляющих веществ и продуктов их детоксикации в воздухе рабочей, промышленной, санитарно-защитной зон и зоне защитных мероприятий; в потоках абгазов; в сточных, дождевых, паводковых водах и воде водоемов селитебных мест; в почве промышленной, санитарно-защитной зон и зоны защитных мероприятий. Таким образом, аналитический контроль продуктов деструкции отравляющих веществ составляет одну из функций производственного экологического мониторинга на объектах по уничтожению химического оружия и прилегающих территориях.

Наиболее сложную проблему составляет анализ продуктов деструкции фосфорорганических отравляющих веществ (ФОВ). И если нормативно-методическая база, строго регламентирующая проведение отдельных стадий химического анализа (пробоотбор, консервирование и транспортировка проб, пробоподготовка, получение и обработка результатов) самих объектов детоксикации — ФОВ разработана достаточно полно, то для анализа продуктов их деструкции большинство методик находится на стадии разработки и аттестации.

Из продуктов деструкции ФОВ в перечень веществ, подлежащих аналитическому контролю на уровне предельно допустимых концентраций в рабочей зоне, атмосферном воздухе, в воде и почве, входят алкилметилфосфоновые кислоты, так называемые кислые эфиры:

О-изопропилметилфосфонат (продукт гидролиза зарина),

О-пинаколилметилфосфонат (продукт гидролиза зомана),

ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ 8.315-97 ГСИ. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения. М.: Изд-во стандартов, 1997.
2. МИ 2574-2000. Стандартные образцы состава чистых органических веществ. Методы аттестации. Основные положения. Екатеринбург, УНИИМ, 2000.
3. ГОСТ Р 8.563-96 ГСИ. Методики выполнения измерений. М.: Изд-во стандартов, 1996.
4. ГОСТ Р ИСО 5725-2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений». М.: Изд-во стандартов, 2002.
5. ГОСТ 8.532-2002 ГСИ. Стандартные образцы состава веществ и материалов. Межлабораторная метрологическая аттестация. М.: Изд-во стандартов, 2002.

О-изобутилметилфосфонат (продукт гидролиза вещества типа Vх),

диэфиры (полные эфиры метилфосфоновой кислоты):

О,О'-диизопропилметилфосфонат,

О,О'-дипинаколилметилфосфонат,

О,О'-диизобутилметилфосфонат)

и метилфосфоновая кислота.

Все эти продукты деструкции малотоксичны [2].

Структура указанных соединений несет в себе отличительные особенности, достаточно информативные для их идентификации и заключения об источнике происхождения (в данном случае типе исходного ФОВ). Поэтому результаты их детектирования и идентификации в различных средах могут рассматриваться как подтверждающий факт экспозиции ФОВ в анализируемые объекты. Согласно [3], алкилметилфосфоновые кислоты принимаются за маркеры исходных ФОВ. Несмотря на достаточную стабильность, алкилметилфосфоновые кислоты могут претерпевать в окружающей среде дальнейшие превращения, в частности гидролиз с выделением метилфосфоновой кислоты — конечного продукта гидролиза ФОВ (рис. 1).

Определение указанного ряда продуктов деструкции ФОВ и продуктов их гидролиза в окружающей среде требует проведения стадии предварительного разделения всех компонентов [4]. Таким образом, процедура анализа проб на содержание продуктов деструкции ФОВ включает три стадии: разделение компонентов, их идентификацию и количественное определение. Такой подход к анализу наиболее полно может быть реализован при использовании гибридных методов.

В связи с задачей уничтожения ФОВ и необходимостью метрологического обеспечения экологического контроля на объектах по уничтожению химического оружия представляется актуальным обобщение

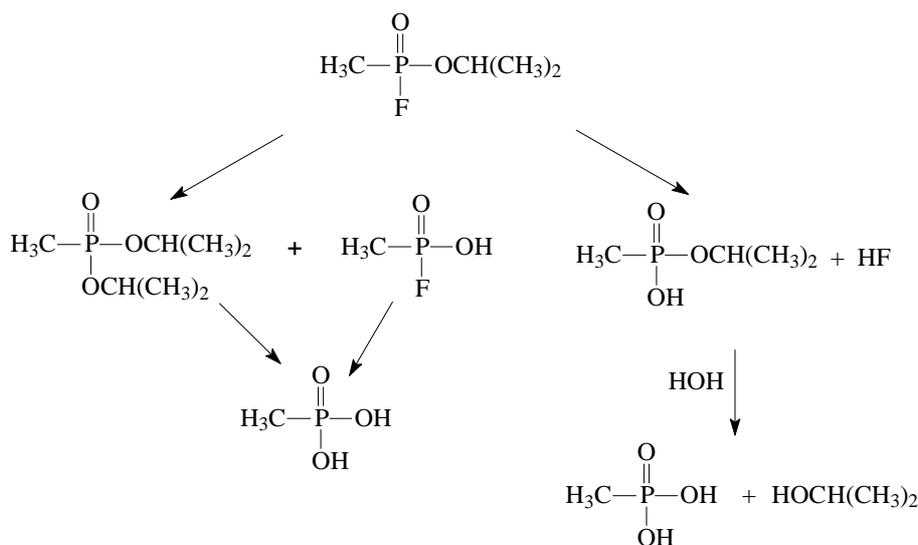


Рис. 1. Основные химические превращения зарина в природных объектах

результатов исследований в области применения гибридных методов для разделения, идентификации и определения продуктов деструкции ФОВ.

В табл. 1 представлены имеющиеся на сегодняшний день аттестованные методики анализа продуктов деструкции ФОВ, использующие методы разделения. Как видно из таблицы, подобных методик немного и требуется проведение значительного объема исследований с последующей аттестацией новых методик и адаптацией их к условиям работы лабораторий объектов по уничтожению химического оружия.

Исходя из принципиального различия в физико-химических свойствах полярных продуктов деструкции ФОВ (кислые эфиры) и неполярных продуктов (диэфиры) и вытекающих из этого особенностей условий пробоподготовки и определения, можно предложить следующую схему выбора гибридных методов (рис. 2). Как правило, из гибридных методов в хими-

ко-аналитических лабораториях используются газовая и жидкостная хроматография с различными видами селективного детектирования и капиллярный электрофорез.

Газохроматографический анализ

Газовая хроматография является доминирующим методом анализа ФОВ. Вместе с тем разработанных на ее основе аттестованных методик для анализа продуктов деструкции ФОВ немного. Основное различие в методиках, имеющее решающее значение для определения алкилфосфонатов методом газовой хроматографии, связано с разной летучестью и полярностью этих продуктов, что обуславливает специфику стадии пробоподготовки. Если диэфиры алкилфосфоновых кислот, растворимые в неполярных органических растворителях, анализируют напрямую, без преобразования газохроматографическими методами, то для по-

Таблица 1

Аттестованные методики определения продуктов деструкции ФОВ

Определяемое вещество	Метод анализа	Анализируемый объект	Диапазон определяемых содержаний	Относительная погрешность, %
О,О'-Диизобутилметилфосфонат	Газовая хроматография	Почва Вода	$(1,5-15) \cdot 10^{-3}$ мг/г $0,2-2,0$ мг/дм ³	17
О,О'-Диизобутилметилпирофосфонат	То же	Реакционные массы после детоксикации вещества типа Vx	$(10-100,0) \cdot 10^{-3}$ мг/г	9
О-Изобутилметилфосфонат	Капиллярный электрофорез	Реакционные массы после детоксикации вещества типа Vx	10-990 мг/г	24
О,О'-Диизопропилметилфосфонат	Газовая хроматография	Воздух рабочей зоны	$1,0 \cdot 10^{-4}-1,0 \cdot 10^{-1}$ мг/м ³	18
О,О'-Диизобутилметилфосфонат				21
О,О'-Дипинаколилметилфосфонат				18
О,О'-Диизопропилметилфосфонат	Газовая хроматография	Реакционные массы	$5,0 \cdot 10^{-4}-5,0 \cdot 10^{-1}$ мг/м ³	15
О,О'-Дипинаколилметилфосфонат				14

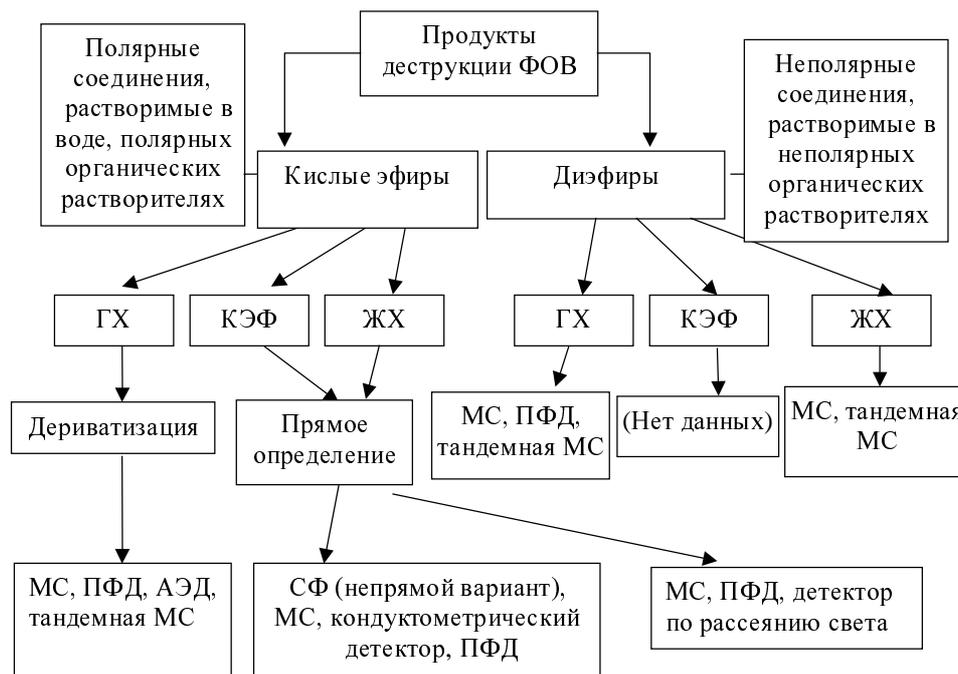


Рис. 2. Схема анализа кислых эфиров и диэфиров (продуктов гидролиза ФОВ):

ГХ — газовая хроматография, КЭФ — капиллярный электрофорез, ЖХ — жидкостная хроматография, МС — масс-спектрометрический детектор, ПФД — пламенно-фотометрический детектор, АЭД — атомно-эмиссионный детектор, СФ — спектрофотометрический детектор

лярных кислых эфиров, имеющих наибольшую растворимость в водных матрицах, обязательным условием является их дериватизация. Для перевода в хроматографируемые соединения вещества, как правило, метилируют или силилируют, иногда получают пентафторбензильные производные. Для дериватизации кислых эфиров наиболее часто используют диазометан [5] и N,O-бис(триметилсилил)трифторацетамид [3, 6], причем последний считается наилучшим реагентом.

Так, в работе [5] показано, что для определения вещества типа Vx и сопутствующих примесей (диэфир, алкилфосфоновые кислоты, азот- и серосодержащие соединения) может быть использован газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором, при этом нехроматографируемые продукты следует обработать диазометаном для перевода их в метиловые эфиры. В связи с тем, что на этапе детоксикации ФОВ возникает необходимость количественного определения свободного моноэтаноламина (дегазирующее средство) и его солей, а также фтор-, хлор- и алкилфосфоновых кислот в реакционных массах, предложена методика на основе газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием с предварительным переводом веществ в ацильные производные путем обработки уксусным ангидридом [7].

К одной из сложных аналитических задач относятся обнаружение, идентификация и количественное определение продуктов деструкции токсичных веществ в биологических пробах. Это связано с тем, что, во-первых, необходимо определять вещества на уровне чрезвычайно низких концентраций и, во-вторых, требуется проведение достаточно сложной пробоподго-

товки с отделением матрицы крови, содержащей высокомолекулярные соединения, или же с обессоливанием образца в случае анализа мочи. Применение газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС-анализ) является практически единственным возможным вариантом решения данной задачи [8].

Повышение чувствительности может быть достигнуто при регистрации производных метаболитов ФОВ с использованием тандемного варианта масс-спектрометрии.

Ионизацию пробы в методах ГХ-МС и ГХ-МС-МС анализа объектов окружающей среды и реакционных масс обычно осуществляют в режиме химической ионизации (положительной и отрицательной) и электронного удара. Масс-спектрометрия с «мягкой» химической ионизацией позволяет оценить молекулярные массы ионов-фрагментов анализируемого соединения, тогда как электронный удар, приводя к фрагментации молекул, дает важную структурную информацию [9]. Анализ закономерностей распада фосфорсодержащих токсичных веществ в условиях газовой хроматографии с ионизацией электронным ударом рассмотрен в работе [10].

Хорошей альтернативой варианта ГХ-МС является высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) в сочетании с масс-спектрометрией. В этом случае не требуется выделение определяемых компонентов из проб воды и получение летучих производных, и тем самым открывается перспектива значительного повышения чувствительности анализа.

Анализ методом жидкостной хроматографии

Жидкостная хроматография в ее различных вариантах является универсальным методом для анализа продуктов деструкции токсичных веществ, позволяющим определять полярные, неполярные, термолабильные и летучие соединения. К основному недостатку этого метода в сравнении с газовой хроматографией следует отнести отсутствие разнообразия сравнимых селективных и чувствительных детекторов [4]. Для увеличения селективности к ФОВ был создан интерфейс и апробировано сочетание ВЭЖХ-пламенно-фотометрический детектор [11, 12].

Первая публикация по применению сочетания ВЭЖХ-масс-спектрометрия в анализе продуктов деструкции датируется 1988 годом [13].

С развитием масс-спектрометрии для идентификации фрагментов алкилфосфоновых кислот стало использоваться сочетание ВЭЖХ-масс-спектрометрия с электроспреем (ESI — electrospray ionization) вводимой пробы в варианте положительной и отрицательной

ионизации [14], причем масс-спектры отрицательной ионизации дают более четкую информацию, благодаря преобладанию депротонированного молекулярного иона и отсутствию перегруженности спектра пиками. Помимо масс-спектрометрического детектора испытан также детектор по рассеянию света [15]. Применение ВЭЖХ-масс-спектрометрии для анализа реальных объектов (почвы, воды) описано в работах [16, 17]. В целом работы в области этого гибридного метода по численности пока уступают аналитическим разработкам на основе газовой хроматографии, но, по нашему мнению, они будут активно развиваться.

Анализ методом капиллярного электрофореза

В отличие от газовой хроматографии, на основе которой разработаны методы анализа кислотных эфиров и диэфиров, образующихся при деструкции ФОВ, метод капиллярного электрофореза пока используется для определения только кислотных эфиров, причем уступает газовой хроматографии и ВЭЖХ по чувствитель-

Определение продуктов деструкции ФОВ

Определяемое соединение	Детектирование	Условия
		разность потенциалов, температура
МФК*, О-изопропилМФК, этилМФК, О-пинаколилМФК, этилтиофосфоновая к-та	Масс-спектрометрия (М-Н) ⁻ -ионы	30 кВ
МФК (1), О-изопропилМФК (2), этилМФК (3), О-пинаколилМФК (4)	Непрямая спектрофотометрия (λ=254 нм)	-18 кВ
О-Изобутилметилтиофосфоновая к-та, этилметилтиофосфоновая к-та	Прямая спектрофотометрия (λ=200 нм)	25 кВ 25 °С
МФК, О-изопропилМФК, этилМФК, О-пинаколилМФК, 1,2-диметилпропилМФК, ЭФК**, циклогексилЭФК, этилЭФК	Непрямая спектрофотометрия (λ=254 нм)	30 кВ 35 °С
МетилМФК, этилМФК, О-изопропилМФК, 1,2-диметилпропилМФК, О-пинаколилМФК, этилЭФК, 1,2-диметилпропилЭФК, циклогексилЭФК	Непрямая спектрофотометрия (λ=254 нм)	-20 кВ 20 °С
МФК, О-изопропилМФК, этилМФК, О-пинаколилМФК	Кондуктометрия	-25 кВ 35 °С
МФК, О-изопропилМФК, этилМФК, О-пинаколилМФК, циклогексилМФК, метилМФК, циклопентилМФК, ЭФК, этилЭФК, 1,2-диметилпропилЭФК, циклогексилЭФК	Непрямая спектрофотометрия (λ=254 нм); масс-спектрометрия	30 кВ 25 °С
О-изопропилМФК (1), аддукты с моноэтанол-амином, О-пинаколилМФК (2), аддукты с моноэтанол-амином	Непрямая спектрофотометрия (λ=210 нм), кондуктометрия	-(20—30) кВ 40 °С
МФК, О-изопропилМФК, этилМФК, О-пинаколилМФК	Непрямая спектрофотометрия (λ=210 нм)	-30 кВ 40 °С
МФК (1), О-изопропилМФК, этилМФК, О-пинаколилМФК	Непрямая спектрофотометрия (λ=214 нм)	-(15—20) кВ 25 °С

* Метилфосфоновая кислота. ** Этилфосфоновая кислота.

ности. В то же время следует признать актуальность адаптации метода капиллярного электрофореза для анализа рассматриваемых соединений, принимая во внимание следующие обстоятельства. Кислые эфиры являются основными и доминирующими продуктами деструкции ФОВ и их концентрация достаточно высокая в реакционных массах, так что не требуется высокая чувствительность определения. Кроме того, это полярные соединения, растворимые в водных растворах и легко сочетающиеся с фоновыми электролитами в капиллярном электрофорезе, что упрощает пробоподготовку при анализе реальных объектов и не требует дериватизации веществ, как это имеет место в газовой хроматографии. Анализ же диэфиров при использовании капиллярного электрофореза в отличие от газовой хроматографии вызывает некоторые затруднения вследствие растворимости этих веществ в неполярных органических растворителях. Можно предположить, что для анализа диэфиров будет целесообразным применение неводных сред в качестве фо-

новых электролитов, а для определения в одном эксперименте как полярных кислых, так и неполярных диэфиров можно реализовать варианты мицеллярной или микроэмульсионной электрокинетической хроматографии. В таких супрамолекулярных организованных наносистемах, какими являются мицеллярные и микроэмульсионные системы, растворяются несовместимые по физическим свойствам вещества [18].

Первые работы по капиллярному электрофорезу продуктов деструкции ФОВ опубликованы в 1993 г. [19, 20], они посвящены разделению четырех кислых эфиров с применением непрямого спектрофотометрического [19] и масс-спектрометрического детектирования [20]. Имеется публикация по использованию данного метода в сочетании с пламенно-фотометрическим детектором для анализа образцов почвы и воды [12]. Условия определения алкилметилфосфоновых кислот методом капиллярного электрофореза с различными видами детекторов обобщены в табл. 3. Следует отметить, что прием непрямого

Таблица 3

методом капиллярного электрофореза

электрофореза	Определяемая концентрация	Пробоподготовка	Анализируемый объект	Ссылка
фоновый электролит				
CH ₃ COONH ₄ , 20 мМ — водный аммиак (рН = 9)	5-112 мг/л Предел обнаружения 10–30 пг	—	—	[20]
Хромат, 4,5–0,5 мМ, модификатор электроосмотического потока	1 — 7,0 мг/л, 2 — 3,1 мг/л 3 — 3,3 мг/л, 4 — 3,3 мг/л	—	Подземная и питьевая воды	[21]
Боратный буфер, 10 мМ — додецилсульфат натрия, 50 мМ (рН = 9), условия микроэмульсионной электрокинетической хроматографии	Предел обнаружения 1–10 мг/л	—	—	[22]
Сорбиновая к-та, 5 мМ — декаметонийбромид, 0,1 мМ (рН = 6)	5–50 мг/л	Экстракция водой; центрифугирование (9000g, 30 мин)	Почва	[23]
Сорбиновая к-та, 5 мМ — полибренгидроксиламин, 1,6 мМ (рН = 6)	10 мг/л	—	—	[24]
L-гистидин, 30 мМ — 2-(N-морфолино)-этансульфоновая к-та, 30 мМ — тетрадецилтриметиламмонийгидроксид (рН = 6,5); тритон X-100, 0,03%	6–60 мг/л, предел обнаружения 6 мг/л	Экстракция водой; центрифугирование (1640g, 20 мин)	Почва, вода	[25]
Сорбиновая к-та, 5 мМ — водный аммиак (рН = 6,5)	Предел обнаружения 5 мг/л	—	Питьевая вода	[26]
Уксусная кислота, 400 мМ (рН≈2,5) — для кондуктометра; борная к-та — фенолфосфоновая к-та, 10 мМ — тритон X-100, 0,03% — додецилтриметиламмонийгидроксид, 0,35 мМ (рН = 4,0)	1 и 2 — 0,5–100 мг/л Предел обнаружения 100 мкг/л	Экстракция водой	Реакционные массы	[27]
Борная к-та — фенолфосфоновая к-та, 10 мМ — тритон X-100, 0,03% — додецилметиламмонийгидроксид, 0,35 мМ (рН = 4,0)	На уровне мкг/л (электрокинетический ввод)	Ультразвуковая экстракция водой; центрифугирование	Почва, вода	[28]
Глутаминовая к-та, 10 мМ — фенолфосфоновая к-та, 1 мМ (рН=3,22) — производное сульфобетаина, 1 мМ	(1) — 5–100 мкМ, предел обнаружения 2 мкМ	—	—	[29]

спектрофотометрического детектирования является общим при определении веществ, не содержащих хромофорные группы, к которым относятся и продукты деструкции ФОВ. Как видно из табл. 3 в качестве хромофорного реагента в варианте непрямого детектирования применяют сорбиновую кислоту [23, 24, 26] или фенилфосфоновую кислоту [27–29]. Чувствительность определения методом капиллярного электрофореза напрямую зависит от концентрации компонентов фонового электролита, от отношения фонового поглощения к шуму и отсутствия конкурирующего замещения молекул хромофора ионами фонового электролита [29].

Поскольку численное значение параметра кислотности метилфосфоновой кислоты и ее производных не превышает 3 [2], то в растворах эти соединения будут существовать в виде анионов. Это открывает возможность применения вариантов метода, осуществляемых при следующих условиях капиллярного электрофореза:

— применение фоновых электролитов с $pH > 4$ без модификации поверхности капилляра, когда скорость электроосмотического потока превышает величину электрофоретической миграции частиц (анионов), при этом анализируемые соединения выносятся к катоду, где и происходит детектирование; данный вариант пока практически не нашел применения;

— динамическая модификация поверхности капилляра, приводящая к нивелированию электроосмотического потока с последующим обращением полярности электродов, при этом анионы алкилфосфоновых кислот мигрируют к аноду в отсутствие электроосмотического противотока; этот вариант используется практически во всех электрофоретических определениях [21, 23, 24, 26–29].

Реализация этих вариантов сопряжена с проблемой модификации поверхности капилляра. Для получения воспроизводимых результатов используемые реагенты должны удовлетворять определенным требованиям, а именно, должны закрепляться на поверхности капилляра достаточно прочно (для проведения хотя бы однократного определения), но в то же время не необратимо; не взаимодействовать с определяемыми веществами.

Как правило, для модификации поверхности используют ПАВ и применяют полибрен (синтетический полимер) [24], тетрадецилтриметиламмония гидроксид [25], имеющий одну углеводородную цепочку, и дидодецилтриметиламмония гидроксид [27, 28], имеющий в своей структуре две углеводородные цепочки и образующий более устойчивый модифицирующий слой.

Поскольку кислые эфиры (алкилметилфосфоновые кислоты) хорошо растворимы в воде, то подготовка проб почвы может ограничиваться экстракцией водой с применением ультразвука [23, 25, 27, 28].

В заключение отметим, что доминирующим для анализа алкилфосфонатов остается пока газовая хроматография, несколько меньше применяют жидкостную хроматографию. Оба метода в комбинации с масс-спектрометрией (в том числе и с tandemным вариантом) незаменимы в идентификации и определении продуктов деструкции токсичных веществ, осо-

бенно при анализе образцов неизвестного состава в объектах окружающей среды, где их концентрация невелика [30]. Все рассмотренные три метода — газовая, жидкостная хроматография и капиллярный электрофорез в сочетании с селективными детекторами — могут быть с успехом применены для оперативного анализа на объектах по уничтожению ФОВ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Капашин В.П., Толстых А.В., Мандыч В.Г. и др. Производственный экологический мониторинг объектов по уничтожению химического оружия. Учебное пособие. Саратов: СВРХБЗ, 2006, 57 с.
2. Munro N.B., Talmage S.S., Griffin G.D. e. a. *Envir. Health Persp.*, 1999, v. 107, № 12, p. 933–974.
3. Савельева Е.И., Радиков А.С., Кузнецова Т.А., Вольнец Н.Ф. *Ж. прикл. химии*, 2001, т. 74, № 10, с. 1671–1676.
4. Hooijschuur E.W.J., Kientz Ch.E., Brinkman U.A.Th. *J. Chromatogr. A*, 2002, v. 982, p. 177–200.
5. Станьков И.Н., Поляков В.С., Сергеева А.А., Ланин С.Н. *Ж. анализ. химии*, 1999, т. 54, № 2, с. 214–218.
6. Rohrbaugh D.K., Sarver E.W. *J. Chromatogr. A*, 1998, v. 809, p. 141–150.
7. Станьков И.Н., Ярова В.А., Сергеева А.А., Потапова И.В., Тарасов С.Н., Самофалова Н.Н. *Ж. анализ. химии*, 2000, т. 55, № 2, с. 175–179.
8. Рыбальченко И.В., Хлебникова Н.С., Савельева Е.И., Радиков А.С., Рембовский В.Р. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*, 2005, т. 49, № 2, с. 26–30.
9. Rohrbaugh D.K. *J. Chromatogr. A*, 1998, v. 809, p. 131.
10. Бродский Е.С., Куреев А.Ф. *Ж. анализ. химии*, 1997, т. 52, № 8, с. 884–888.
11. Kientz Ch.E., Verweij A., De Jong G.J., Brinkman U.A.Th. *J. Microcol. Sep.*, 1992, v. 4, p. 465.
12. Hooijschuur E.W.J., Kientz Ch.E., Brinkman U.A.Th. *J. Chromatogr. A*, 2001, v. 928, p. 187–199.
13. Wils E.R.J., Hulst A.G. *J. Chromatogr.*, 1988, v. 454, p. 261.
14. Borrett V.T., Mathews R.J., Colton R., Traeger J.C. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 1996, v. 10, p. 114.
15. Mercier J.-P., Morin Ph., Dreux M., Tambute A. *J. Chromatogr. A*, 1999, v. 849, p. 197.
16. Black R.M., Read R.W. *Ibid.*, 1998, v. 794, p. 233–244.
17. D'Agostino P.A., Hancock J.R., Provost L.R. *Ibid.*, 2001, v. 912, p. 291–299.
18. Штыков С.Н. *Ж. анализ. химии*, 2002, т. 57, № 10, с. 1018–1028.
19. Pianetti G.A., Taverna M., Baillet A., Mahuzier G., Bayloq-Ferrier D. *J. Chromatogr.*, 1993, v. 630, p. 371.
20. Kostainen R., Bruins A.P., Hakkinen V.M.A. *Ibid.*, 1993, v. 634, p. 113–118.
21. Oehrle S.A., Bossle P.C. *Ibid.*, 1995, v. 692, p. 247–252.
22. Cheicante R.L., Stuff J.R., Durst H.D. *J. Chromatogr. A*, 1995, v. 711, p. 347–352.
23. Mercier J.-P., Morin Ph., Dreux M., Tambute A. *Ibid.*, 1996, v. 741, p. 279–285.
24. Mercier J.-P., Morin Ph., Dreux M., Tambute A. *Ibid.*, 1997, v. 779, p. 245–252.
25. Rosso T.E., Bossle P.C. *Ibid.*, 1998, v. 824, p. 125–134.
26. Mercier J.P., Chaimbault P., Morin P., Dreux M., Tambute A. *Ibid.*, 1998, v. 825, p. 71–80.
27. Nassar A.-E.F., Lucas S.V. *Anal. Chem.*, 1998, v. 70, p. 3598–3604.
28. Nassar A.-E.F., Lucas S.V. *Ibid.*, 1999, v. 71, p. 1285–1292.
29. Melanson J.E., Wong B.L.-Y., Boulet C.A., Lusy C.A. *J. Chromatogr. A*, 2001, v. 920, p. 359–365.
30. Kientz Ch.E. *Ibid.*, 1998, v. 814, p. 1–23.