

УДК 543.544

СТАТИЧЕСКИЙ ПАРОФАЗНЫЙ АНАЛИЗ И ЕГО СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ

© 2020 г. О. В. Родинков^{а, *}, А. С. Бугайченко^а, Л. Н. Москвин^а

^аСанкт-Петербургский государственный университет, Институт химии
Петродворец, Университетский просп., 26, Санкт-Петербург, 198504 Россия

*e-mail: o.rodinkov@spbu.ru

Поступила в редакцию 29.10.2018 г.

После доработки 19.06.2019 г.

Принята к публикации 19.06.2019 г.

Обзор посвящен анализу современного состояния статического варианта парофазного анализа (ПФА) — одного из наиболее востребованных методов пробоподготовки при определении, прежде всего, летучих органических веществ в жидких и твердофазных объектах. Рассмотрены теоретические основы метода, его основные закономерности и области применения. Отмечены основные тенденции развития статического ПФА: расширение круга анализируемых объектов и определяемых веществ; появление и развитие комбинированных вариантов пробоподготовки на основе сочетания ПФА и сорбционного концентрирования аналитов из газа-экстрагента. Активно разрабатываются технические средства автоматизации ПФА — различные варианты жидкостной и твердофазной микроэкстракции.

Ключевые слова: парофазный анализ, статический, современное состояние, газовая хроматография, пробоподготовка.

DOI: 10.31857/S0044450220010132

Развитие гибридных методов анализа, основанных на органичном сочетании методов разделения и конечного определения аналитов, адекватно отражает одну из основных тенденции развития аналитической химии [1]. Одним из наиболее широко востребованных гибридных методов химического анализа остается газовая хроматография. В свою очередь прогресс в методологии газохроматографического анализа во многом определяется новыми методическими решениями в пробоподготовке [2, 3], наиболее эффективные и универсальные из которых в отечественной литературе объединяют общим понятием “парофазный анализ”, а в англоязычной — “headspace analysis” [4, 5]. В современном понимании парофазный анализ — гибридный метод анализа, основанный на газоэкстракционном выделении аналитов из жидких и твердофазных сред с их последующим определением. В такой трактовке понятие “ПФА” не ограничивается только анализом газа-экстрагента [4], но и включает также различные варианты дополнительного концентрирования аналитов после их газоэкстракционного извлечения. Парофазный анализ имеет ряд преимуществ по сравнению с традиционным газохроматографическим анализом с непосредственным дозированием проб в испаритель [2–5]. Он позволяет определять летучие органические соединения

(ЛОС) методом газовой хроматографии в таких объектах, которые невозможно анализировать непосредственно: высоковязкие среды, включая различные биологические жидкости и трансформаторное масло, пищевые продукты и фармацевтические препараты, почву, растения, косметические препараты и многие другие. Парофазный анализ упрощает процедуру идентификации и количественного определения аналитов. На хроматограммах присутствуют пики только легколетучих веществ, и, как правило, отсутствует пик растворителя. Более того, даже в случае анализа относительно чистых жидкостей, например, воды высокой чистоты, когда жидкую пробу можно беспрепятственно вводить в испаритель хроматографа, применение ПФА довольно часто позволяет снизить пределы обнаружения ЛОС.

Ежегодно публикуется несколько сотен статей, посвященных различным аспектам ПФА. Отличительной чертой большинства этих публикаций является подробное описание предложенных авторами устройств и схем анализа при ограниченном внимании к их теоретическому обоснованию [6]. Несмотря на внушительное общее число оригинальных статей, нам удалось найти всего пять обзоров [6–10], опубликованных за последние 10 лет. В них обобщены результаты раз-

вития отдельных вариантов ПФА, а работы российских аналитиков в этой области представлены весьма ограниченно.

Цель настоящего обзора – рассмотрение достижений и основных тенденций развития статических вариантов ПФА, включая их теоретическое обоснование, с учетом работ отечественных авторов.

КЛАССИФИКАЦИЯ, ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ И ЗАКОНОМЕННОСТИ МЕТОДОВ ПАРОФАЗНОГО АНАЛИЗА

Логически обоснованную классификацию различных вариантов ПФА впервые предложил один из основоположников этого метода Б.В. Иоффе [4]. В любом из вариантов ПФА первой стадией является газэкстракционное выделение аналитов в результате распределения ЛОС между конденсированными и газовой фазами. При осуществлении этого процесса ЛОС переходят из конденсированной в газовую фазу. Эффективность газэкстракционного выделения компонентов зависит от способа осуществления процесса газовой экстракции. По этому признаку выделяют три основных варианта ПФА [11].

1. Статический ПФА, в котором определенные объемы анализируемой пробы и газа-экстрагента в течение заданного времени контактируют в замкнутой системе.

2. Динамический ПФА, в котором поток газа-экстрагента в течение определенного времени проходит над или через определенный объем неподвижной пробы конденсированной фазы. Как правило, динамический ПФА включает в качестве завершающей стадии газоадсорбционного концентрирования аналитов из потока газа-экстрагента (англ. “purge and trap pre-concentration” (РАТР) [12, 13]).

3. Проточный ПФА, в котором потоки газа-экстрагента и анализируемой пробы одновременно проходят через массообменное устройство [14, 15].

Последний вариант может быть реализован только в том случае, если анализируемая проба находится в жидком агрегатном состоянии. Парофазный анализ твердофазных объектов имеет свою специфику, которая состоит в очень медленном установлении равновесия [5, С. 138], поэтому применительно к таким объектам более корректным будет представление об установлении не равновесного, а стационарного состояния в системе. В дальнейшем при описании ПФА там, где это не оговорено особо, мы будем принимать, что анализируемая проба находится в жидком состоянии.

Адекватное описание закономерностей ПФА возможно с помощью равновесной модели, основанной на допущении о равновесном или стационарном

распределении ЛОС в гетерогенной системе и уравнении материального баланса [11]. Важнейшей характеристикой газо-экстракционных процессов является коэффициент распределения компонента K_{LG} .

$$K_{LG} = c_L/c_G, \quad (1)$$

где c_L и c_G – концентрации компонента в жидкой и газовой фазах соответственно при равновесии (г/л). Как следует из выражения (1), чем меньше коэффициент распределения, тем больше концентрация компонента в газовой фазе и тем целесообразнее применение газовой экстракции. Подобное определение коэффициента распределения в ПФА, противоположное жидкостной экстракции, является данью традициям в истории развития газовой экстракции [5, 11, 16].

Закон распределения в виде выражения (1) справедлив для идеальных систем, в частности, для предельно разбавленных растворов. Поскольку ПФА обычно используют для определения примесей, влиянием концентрации определяемого компонента в анализируемом объекте на его коэффициент распределения, как правило, можно пренебречь. Значимые отклонения от идеальности начинают проявляться при концентрациях компонентов в растворах более 0.1–1.5 мол. % [11], и тогда вместо концентраций в выражении (1) необходимо использовать термодинамические активности. Важнейшими факторами, от которых зависит K_{LG} , являются природа конденсированной фазы и экстрагируемого компонента, в то время как природа самого газа-экстрагента практически не влияет на эту величину, поэтому в качестве последнего, как правило, используют газ-носитель или лабораторный воздух.

В зависимости от полярностей жидкой фазы и распределяющегося компонента значения K_{LG} варьируют в очень широком диапазоне (от 10^{-2} до 10^7). Небольшие значения K_{LG} характерны для компонентов, плохо растворимых в данной жидкости, когда наблюдаются положительные отклонения от закона Рауля [17]. Это имеет место при растворении полярных компонентов в неполярных жидкостях, например, алифатических спиртов в углеводородах, и в еще большей степени при растворении неполярных аналитов в полярных жидкостях, например, углеводородов в воде. Максимальные значения K_{LG} , напротив, проявляются в случае отрицательных отклонений от закона Рауля. В этом случае $K_{LG} > 10^4$. Для идеальных растворов, например углеводородов в углеводородах, K_{LG} находится в диапазоне от 10^3 до 10^4 . В табл. 1 приведены значения K_{LG} для систем с жидкими фазами, существенно отличающимися по своей полярности.

Таблица 1. Коэффициенты распределения летучих органических соединений в системе жидкость–газ (K_{LG}) при 25°C [5, с. 24]

Жидкая фаза	K_{LG}				
	<i>n</i> -октан	толуол	МЭК*	диоксан	этанол
<i>n</i> -Гексан	9900	3500	360	970	82
Бензол	8300	7900	1880	6600	320
Хлороформ	7200	10500	9600	36000	780
Диэтиловый эфир	13200	6800	1000	2620	2110
<i>n</i> -Пропанол	1660	1902	1085	2400	4700
Вода	0.017 [18]	3.6	470	5400	5600

* Метилэтилкетон.

Как видно из табл. 1, в случае водных растворов только для самых неполярных веществ значения $K_{LG} < 1$, поэтому при равновесном распределении этих веществ в системе водная фаза–газовая фаза их концентрация в газовой фазе будет больше концентрации в водной фазе. Несмотря на это, в случае газохроматографического анализа газовая экстракция позволяет снизить пределы обнаружения для гораздо более широкого круга веществ. Это связано с тем, что при вводе жидкой фазы в газовый хроматограф, где она превращается в пар, происходит увеличение объема пробы на несколько порядков и соответственно на несколько порядков уменьшаются концентрации находящихся в ней аналитов. При вводе газовой фазы этого не происходит. Таким образом, газовая экстракция позволяет снизить пределы обнаружения аналитов, коэффициенты распределения которых меньше, чем отношение молярных объемов пара и жидкости анализируемой среды. В частности, при анализе водных растворов это отношение составляет приблизительно 10^3 . Подавляющее большинство ограниченно растворимых в воде ЛОС имеют $K_{LG} < 10^3$, и применение ПФА позволяет снизить их пределы обнаружения.

Влияние температуры и давления. На величину K_{LG} сильно влияет температура. Так, повышение температуры всего на один градус вблизи комнатной температуры в случае водных растворов приводит к уменьшению этой величины на 3–8% [5, с. 26] и соответствующему увеличению концентрации компонента в газе–экстрагенте. В результате повышение температуры на 60 градусов может привести к увеличению чувствительности ПФА в 10–20 раз [19].

При осуществлении газовой экстракции молярная доля *i*-го экстрагируемого аналита (n_i) в газовой фазе, находящейся в равновесии с исследуемым раствором, равна:

$$n_i = \frac{p_i}{p_i + \sum p_j + P_L^0 + P_{EG}}, \quad (2)$$

где p_i – парциальное давление *i*-ого экстрагируемого аналита; $\sum p_j$ – сумма парциальных давлений других летучих компонентов, присутствующих в растворе, и примесей в газе–экстрагенте; P_L^0 – давление насыщенного пара жидкости при данной температуре; P_{EG} – давление газа–экстрагента. При парофазном анализе водных растворов при комнатной температуре и атмосферном давлении и использовании достаточно чистых газовой–экстрагентов основной вклад (более 95%) в знаменатель выражения (2) вносит величина P_{EG} . Таким образом, при селективном поглощении газа–экстрагента молярная доля экстрагируемых веществ в газовой фазе увеличивается как минимум на порядок, а при условии поглощения и паров жидкости – еще сильнее [20]. Наиболее простым способом снижения общего давления в газовой фазе является вакуумирование системы. О достоинствах вакуумного варианта парофазной экстракции в сочетании с газоадсорбционным выделением аналитов сообщается в недавнем обзоре [10]. Однако сложность аппаратного оформления высокотемпературного и вакуумного вариантов парофазного анализа ограничивает их применение.

Значения коэффициентов распределения ЛОС в системе жидкость–газ можно априори оценить на основании известных физико-химических характеристик распределяющихся веществ [21]. Для газообразных веществ величина K_{LG} приблизительно равна растворимости данного газа в жидкости ($\text{см}^3/\text{см}^3$) при данной температуре. В случае ограниченно растворимых в жидкости веществ справедливо приближенное соотношение:

$$K_{LG} \approx RTd/P^0, \quad (3)$$

где R – универсальная газовая постоянная, л атм/(моль К); d – растворимость вещества в

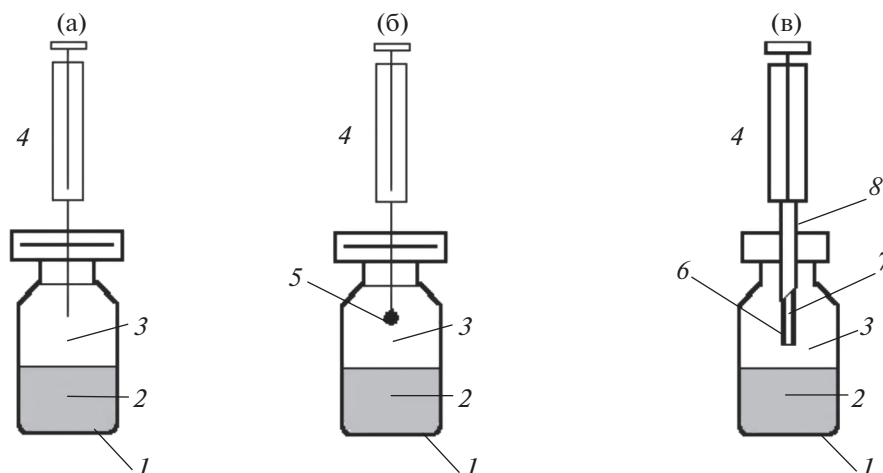


Рис. 1. Основные схемы статического парофазного анализа: (а) – традиционная двухфазная, (б) – трехфазная в сочетании с капельно-жидкостной микроэкстракцией, (в) – трехфазная в сочетании с твердофазной микроэкстракцией; 1 – экстракционный сосуд, 2 – жидкая проба, 3 – газовая фаза, 4 – шприц, 5 – капля экстрагента, 6 – сорбирующая фаза, 7 – стержень, 8 – игла.

жидкости при данной температуре T , моль/л; P^0 – давление насыщенного пара вещества при температуре T , атм.

В случае водных растворов в гомологических рядах органических соединений с увеличением числа атомов углерода и повышением их температур кипения происходит неожиданное, на первый взгляд, уменьшение K_{LG} . Так, при 20°C значения K_{LG} составляют: для ацетона – 750, для метилэтилкетона – 600, для диэтилкетона – 520, для этилацетата – 210, для пропилацетата – 170 для бутилацетата – 130 [5, с. 133]. Это связано с тем, что с увеличением молярной массы гомологов их растворимость в воде уменьшается в большей степени, чем уменьшается давление насыщенного пара. Таким образом, в соответствии с выражением (3) целесообразность применения ПФА определяется не только давлением насыщенного пара данного компонента, но и его растворимостью в жидкости.

СХЕМЫ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ СТАТИЧЕСКОГО ПАРОФАЗНОГО АНАЛИЗА

Среди перечисленных вариантов ПФА чаще других применяется статический парофазный анализ (СПФА). Это объясняется тем, что он прост и хорошо изучен. Теоретические основы наиболее простого двухфазного варианта СПФА изложены в работе А.Г. Витенберга [11]. При осуществлении этого варианта фиксированный объем жидкой пробы контактирует с определенным объемом газа-экстрагента в замкнутой системе (рис. 1а). При этом определенная доля аналитов переходит из жидкой в газовую фазу. Уравнение материального баланса этого процесса:

$$c_L^0 V_L = c_L V_L + c_G V_G, \quad (4)$$

где c_L^0 – концентрация аналита в исходной жидкой пробе; c_L и c_G – концентрации аналита в жидкой и газовой фазах соответственно; V_L и V_G – объемы этих фаз.

После установления межфазного равновесия в системе определенный объем газа-экстрагента отбирают, например, с помощью шприца и дозируют в газовый хроматограф. Учитывая условие межфазного равновесия (1) и решая уравнение (4), получаем взаимосвязь концентраций аналитов в газе-экстрагенте c_G и в исходной жидкой пробе c_L^0 :

$$c_G = c_L^0 / (K_{LG} + V_G/V_L). \quad (5)$$

Как следует из уравнения (5), максимальная концентрация аналита в газовой фазе ($c_G = c_L^0 / K_{LG}$) достигается при условии $V_G/V_L \ll K_{LG}$, которое выполняется для аналитов с $K_{LG} \gg 1$. Это условие фактически соответствует режиму равновесного насыщения газовой фазы аналитом. При осуществлении этого режима концентрация компонента не зависит от соотношения объемов жидкой и газовой фаз в системе [5, С. 134]. В случае водных растворов режим равновесного насыщения достигается для многих классов органических соединений, за исключением плохо растворимых в воде углеводородов (см. табл. 1). Для последних, напротив, может быть реализован режим полного извлечения, когда $V_G/V_L \gg K_{LG}$, и, соответственно $c_G = c_L^0 / (V_L/V_G)$. В случае режима полного извлечения c_G не зависит от K , а, следо-

вательно, и от температуры и определяется только отношением объемов фаз.

Трехфазные системы. В последние годы широкое распространение получили различные варианты статического ПФА, в которых наряду с распределением между жидкой и газовой фазами происходит извлечение аналитов в находящуюся над раствором сорбирующую фазу. Это может быть капля жидкости (рис. 1б) или пленка сорбента, нанесенная на поверхности стержня (рис. 1в). Первый процесс получил название “парофазная капельно-жидкостная микроэкстракция” (ПФ КЖМЭ) (head space single drop micro-extraction, HS SDME) [22–24], а второй – “парофазная твердофазная микроэкстракция” (ПФ ТФМЭ) (head space solid phase micro-extraction, HS SPME) [25, 26]. В подобных системах аналиты распределяются между тремя фазами, и уравнение материального баланса имеет следующий вид:

$$c_L^0 V_L = c_L V_L + c_G V_G + c_S V_S, \quad (6)$$

где c_S – концентрация аналита в сорбирующей фазе, а V_S – ее объем. Межфазное распределение между сорбирующей фазой и газовой фазой над раствором характеризуется соответствующим коэффициентом межфазного распределения K_{SG} :

$$K_{SG} = c_S / c_G, \quad (7)$$

где c_G – равновесная концентрация аналита в сорбирующей фазе. Учитывая условия межфазных равновесий (1) и (7) и решая уравнение (6), получаем уравнение, описывающее взаимосвязь концентраций аналитов в сорбирующей фазе c_S и исходной жидкой пробе c_L^0 :

$$c_S = \frac{c_L^0}{\frac{K_{LG}}{K_{SG}} + \frac{V_G}{V_L K_{SG}} + \frac{V_S}{V_L}}. \quad (8)$$

Из анализа уравнения (8) следует, что максимальные концентрации аналитов в сорбирующей фазе, соответствующие ее равновесному насыщению, достигаются при выполнении условий $V_S/V_L \ll 1$ и $V_G/V_L \ll K_{SG}$. Тогда, если пренебречь последними двумя слагаемыми в знаменателе выражения (8), получаем:

$$c_S = c_L^0 K_{SG} / K_{LG}. \quad (9)$$

Для подавляющего большинства аналитов (кроме постоянных газов) $K_{SG} \gg 1$, и соответственно их концентрация в сорбирующей фазе всегда больше, чем в газовой, что позволяет снизить пределы их обнаружения по сравнению с традиционной двухфазной системой. По сравнению с обычным вариантом ТФМЭ при непосредственном контакте сорбирующей и жидкой фаз парофазный вариант ТФМЭ позволяет увеличить коэффициенты концентрирования неполярных и

слабополярных аналитов, для которых значения K_{LG} в случае водных растворов существенно меньше K_{SG} . Кроме того, поскольку в случае парофазного варианта ТФМЭ сорбирующая фаза не контактирует непосредственно с водной пробой, которая может содержать “отравляющие” сорбент примеси, существенно продлевается срок службы сорбирующей фазы [26].

ТЕХНИКА СТАТИЧЕСКОГО ПАРОФАЗНОГО АНАЛИЗА

Традиционная двухфазная система. Реализация традиционной схемы статического варианта ПФА возможна с использованием простейших устройств: герметичного сосуда и шприца (см. рис. 1а). Однако при выполнении серийных анализов предпочтение отдают автоматическим и полуавтоматическим приставкам к газовым хроматографам [5, 7, 27, 28]. Подобные приставки, выпускаемые различными хроматографическими фирмами, рассчитаны на анализ нескольких десятков образцов, обеспечивают их термостатирование в температурном диапазоне от 30 до 250°C при избыточном давлении в сосуде до нескольких МПа. Типичный объем сосудов – от 5 до 25 мл. Время установления равновесия между жидкой и газовой фазами зависит от объема системы, интенсивности перемешивания и коэффициентов диффузии аналитов в жидкой фазе, где они на 4–5 порядков меньше, чем в газовой фазе, и составляет от 2 до 30 мин [29–31].

Принцип функционирования большинства парофазных приставок поясняет рис. 2. На первой стадии (рис. 2а) происходит ввод газа-экстрагента (газа-носителя) 1 в сосуд с пробой 2 при открытых кранах 3 и 4 и создание в сосуде избыточного давления. Сосуд находится в термостате 5. Для этого полая игла 6 через герметизирующую прокладку вводится в пространство над пробой. Во время второй стадии (рис. 2б) после того, как закрывается кран 4 и игла 6 выводится из сосуда, происходит установление равновесия между пробой и газовой фазой при термостатировании сосуда. Некоторые модификации приставок предусматривают на этой стадии перемешивание содержимого сосуда для более быстрого установления равновесия. На заключительной стадии (рис. 2в) происходит дозирование равновесного пара в хроматограф 7. Игла 6 вводится в сосуд, закрывается кран 3 и открывается кран 4. За счет избыточного давления в сосуде 2 в хроматограф 7 начинает поступать равновесная парогазовая фаза. Объем дозируемой парогазовой фазы зависит от разности давлений в сосуде и на входе в хроматограф и времени, в течение которого открыт кран 4. Парогазовая фаза подается в испаритель хроматографа или дозирующую петлю обогреваемого крана-дозатора. Соединительные линии между

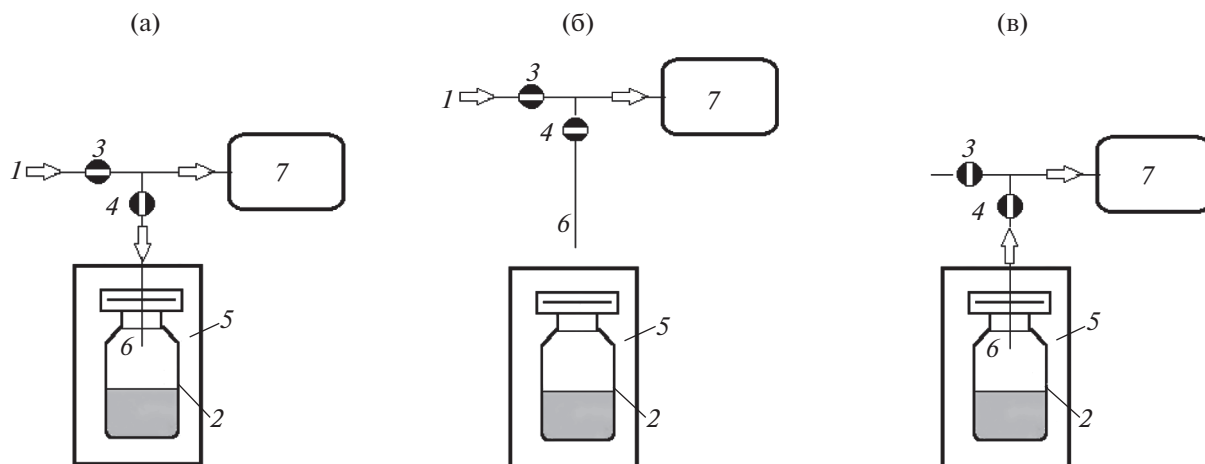


Рис. 2. Схема функционирования паровых приставок для статического парового анализа: (а) – ввод газа-экстрагента, (б) – установление равновесия, (в) – дозирование равновесного пара; 1 – вход газа-экстрагента, 2 – сосуд с пробой, 3 и 4 – краны, 5 – термостат, 6 – полая игла, 7 – хроматограф.

сосудом с пробой и хроматографом также должны быть обогреваемыми во избежание конденсации в них паров анализируемой жидкости.

При осуществлении режима равновесного насыщения, когда в равновесной газовой фазе находится ничтожно малая доля аналитов, возможно последовательное проведение нескольких паровых параллельных определений из одного того же сосуда с пробой. В случае режима полного или частичного извлечения аналитов в газ-экстрагент для проведения нескольких параллельных определений требуется соответствующее число сосудов с отобранной пробой.

Недостатками традиционного варианта статического ПФА являются относительно высокие пределы обнаружения аналитов, большое время установления межфазного равновесия и необходимость предварительного отбора анализируемой пробы, в результате чего увеличивается вероятность потерь летучих компонентов, а также образование артефактов при хранении пробы. Однако эти недостатки компенсируются простотой аппаратного оформления и универсальностью.

Необходимость снижения пределов обнаружения аналитов привела к появлению вариантов статического ПФА с сорбционным (адсорбционным или абсорбционным) концентрированием аналитов из газовой фазы. Существует две группы схем реализации этих вариантов. Первая группа основана на установлении равновесного или стационарного состояния в трехфазных системах (см. рис. 1б, 1в). Во второй группе равновесие устанавливается в традиционной двухфазной системе (см. рис. 1а), а сорбционное концентрирование аналитов происходит за пределами этой двухфазной системы. Схемы второй группы

предусматривают поток парогазовой фазы через сорбционные устройства. Поскольку поток парогазовой фазы происходит за пределами экстракционной системы, эти схемы необходимо отнести к статическим, а не к динамическим вариантам ПФА. В качестве средств концентрирования в этих схемах используют испаритель с программируемой температурой (ИПТ) [32, 33] и сорбционные устройства [34–37], которые в англоязычной литературе обычно называют ловушками (trap). Объем отбираемой для анализа парогазовой фазы в этих схемах в несколько десятков раз больше, чем в традиционных схемах СПФА, и соответственно в сопоставимое число раз ниже пределы обнаружения аналитов.

Статический паровый анализ с концентрированием в испарителе с программируемой температурой. Схему парового концентрирования с использованием ИПТ иллюстрирует рис. 3. На первой стадии (рис. 3а) в поток газа-носителя 1 вводится анализируемая парогазовая смесь 2, выходящая из парового устройства. Температуру ИПТ с лайнером 3, который довольно часто заполняют инертными или сорбционно-активными материалами 4, в это время поддерживают на несколько десятков градусов ниже, чем температура кипения основного компонента смеси. Это обеспечивает его конденсацию в лайнере и удержание менее летучих аналитов. Для увеличения удерживания аналитов лайнер заполняют сорбционно-активными по отношению к ним материалами, например, Тенаксом ТА [33]. На второй стадии (рис. 3б) потоком газа-носителя 1 отдувают основное количество растворителя из лайнера 3 через сбросной вентиль 5. При этом менее летучие и сильнее удерживаемые на сорбенте аналиты остаются в лайнере. На первой и второй стадиях

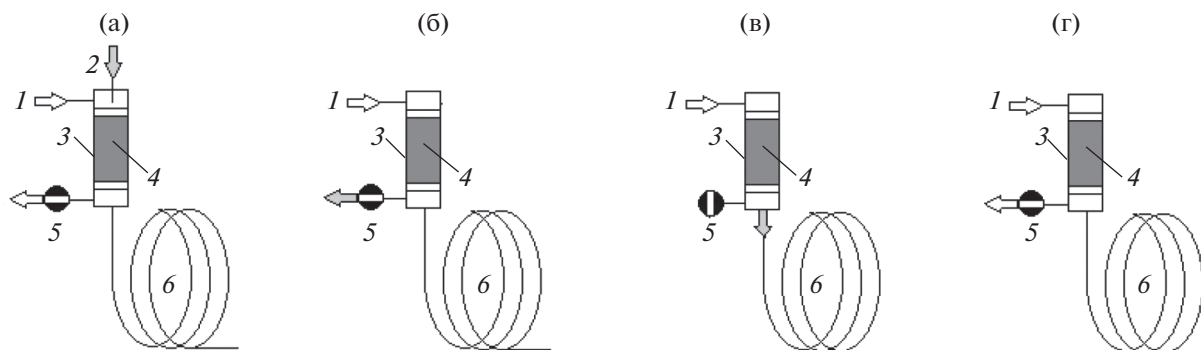


Рис. 3. Схема статического парофазного анализа с концентрированием в испарителе с программируемой температурой (ИПТ): (а) – введение парогазовой смеси, (б) – отдувка растворителя, (в) – термодесорбция, (г) – газохроматографический анализ: 1 – вход газа носителя, 2 – вход анализируемой парогазовой смеси, 3 – ИПТ с лайнером, 4 – наполнитель лайнера, 5 – сбросной вентиль, 6 – газохроматографическая колонка.

лайнера 3 и газохроматографическая колонка 6 находятся при относительно низких температурах, которые ниже температуры кипения растворителя. На третьей стадии (рис. 3в) осуществляется термодесорбция аналитов путем нагревания лайнера 3 в ИПТ при закрытом вентиле 5. Аналиты в потоке газа-носителя поступают в “холодную” газохроматографическую колонку и концентрируются (криофокусируются) на ее начальных участках. И, наконец, на четвертой стадии открывается вентиль 5, обеспечивающий необходимое для функционирования капиллярных колонок деление потока газа-носителя, и через определенный интервал времени начинается повышение температуры газохроматографической колонки по заданной программе. Рассмотренный методический подход с отдувкой основного количества растворителя (англ. solvent-vent) из лайнера используется и при дозировании в ИПТ жидкостей, объем которых может достигать 250 мкл [38–40].

Парофазный анализ с концентрированием в ИПТ не универсален. Он подходит только для определения аналитов, значительно менее летучих, чем сам растворитель. Кроме того, он предусматривает применение специального хроматографа с испарителем, обеспечивающим программирование температуры.

Статический парофазный анализ с концентрированием в сорбционных устройствах. Подобное сочетание является более универсальным и не требует применения специализированного хроматографа с ИПТ. Для концентрирования используют перечисленные ниже устройства, расположенные в порядке уменьшения объема:

- небольшие сорбционные трубки (англ. trap) [2, 34, 35, 41, 42];
- концентраторы в виде полый иглы, заполненной сорбентом (англ. needle-trap) [2, 43, 44];
- короткие капиллярные колонки [2, 45].

Схема анализа с концентрированием в сорбционных устройствах включает те же стадии, что и при концентрировании в ИПТ (рис. 3). Отличие состоит в том, что в этом случае сорбционные устройства находятся, как правило, вне хроматографа, что позволяет варьировать объем сорбента в более широком диапазоне. Достоинство игловых концентраторов – возможность проведения термодесорбции сорбированных аналитов в испарителе хроматографа. Игла-концентратор вводится в испаритель подобно игле микрошприца. Концентрирование в капиллярных колонках довольно часто проводят при пониженных температурах [45].

Сочетание сорбционного концентрирования со статическим вариантом ПФА значительно уступает подобному сочетанию с динамическим вариантом (РАТР) с точки зрения достигаемых коэффициентов концентрирования [46, 47]. Это связано с гораздо меньшими объемами парогазовой фазы, из которых происходит концентрирование аналитов, в случае статического варианта.

Важнейшими параметрами при ПФА с сорбционным концентрированием являются температура газовой экстракции, размеры сорбционной колонки и природа сорбента [6, 34]. С повышением температуры, с одной стороны, увеличиваются концентрации аналитов в парогазовой фазе, а с другой, – в ней также увеличивается концентрация пара анализируемой жидкости. По-видимому, в качестве оптимальной можно принять температуру, при которой конденсация пара анализируемой жидкости в сорбционной колонке не препятствует удерживанию аналитов. В случае анализа водных растворов эта температура составляет 60–70°C [15, 48].

Для сорбционного концентрирования из парогазовых сред, как правило, используют гидрофобные сорбенты, которые удерживают ЛОС различной полярности как из водных, так и из газо-

вых и парогазовых сред [44, 49–51]. Широкое распространение нашли неполярные полимерные сорбенты типа Tenax TA, а также различные углеродные сорбенты, включая сорбенты на основе различных наноуглеродных материалов [52]. Распространены многослойные сорбционные трубки, состоящие из нескольких секций с различными сорбентами, которые расположены в порядке увеличения сорбционного сродства к определяемым ЛОС [43, 51]. Подобное расположение обеспечивает минимальное размывание зон ЛОС на стадии термодесорбции. Достижимые коэффициенты на стадии сорбционного концентрирования определяются отношением объема парогазовой смеси, из которой количественно удерживается аналит в сорбционной колонке, к объему газа-носителя, который необходимо пропустить через сорбционную колонку для количественного извлечения аналита из колонки на стадии термодесорбции.

Парофазная капельно-жидкостная микроэкстракция. Этот трехфазный вариант статического парофазного анализа (рис. 1б) в настоящее время используют даже чаще, чем обычную КЖМЭ, когда анализируемая жидкость непосредственно контактирует с каплей экстрагента [8, 23]. При осуществлении ПФ КЖМЭ аналиты переходят из анализируемой конденсированной фазы в контактирующую с ней газовую фазу, а затем из нее — в микрокаплю органического экстрагента, находящуюся на кончике иглы микрошприца. Анализируемую жидкость перемешивают с помощью магнитной мешалки для интенсификации массообмена. Как правило, аналиты выделяют из нескольких миллилитров пробы в несколько микролитров экстрагента. После завершения экстракционного выделения микрокаплю экстрагента возвращают в микрошприц и дозируют в испаритель газового хроматографа.

По сравнению с обычной КЖМЭ ее парофазный вариант имеет следующие преимущества [8, 23, 26], которые являются следствием отсутствия прямого контакта между пробой и экстрагентом:

- увеличение стабильности системы и возможность более широкого выбора экстрагента;
- отсутствие в экстрагенте нелетучих веществ, присутствующих в пробе, которые нельзя вводить в газовый хроматограф;
- возможность снижения пределов обнаружения легколетучих компонентов, имеющих небольшие коэффициенты распределения между пробой и газовой фазой (неполярные аналиты в воде или полярные аналиты в углеводородах).

Как следует из уравнения (9), максимальные коэффициенты достигаются если газовая экстракция осуществляется при повышенных температурах (уменьшается K_{LG}), а сорбция — при пониженных (увеличивается K_{SG}). Совместить оба

эти условия в одном устройстве технически довольно сложно, и поэтому КЖМЭ совмещают не со статической газовой экстракцией в замкнутой системе, а с динамической, пропуская поток газоносителя через пробу или используя дистилляционную жидкой пробы [53–57].

Требования к экстрагенту вытекают из самой сущности метода ПФ КЖМЭ, который, как правило, ориентирован на последующий газохроматографический анализ концентрата. Экстрагент должен иметь высокое сродство по отношению к выделяемым анализатам и обеспечивать большие значения K_{SG} , плохо растворять пары анализируемой жидкости, обладать достаточно низкой вязкостью, чтобы не возникало проблем при его дозировании в хроматограф, но в то же время не обладать слишком высокой летучестью, чтобы не испаряться в процессе экстракции. Полярность выбираемого экстрагента, как правило, противоположна полярности анализируемой жидкости. Например, для выделения эфирных масел из водных растворов в качестве экстрагента использовали гексадекан [53].

При ПФ КЖМЭ применяют те же методические приемы, направленные на интенсификацию массообменных процессов, что и в традиционных вариантах парофазного анализа, а именно ультразвуковую [58] и микроволновую [59] обработку пробы. Известны примеры автоматизации процесса ПФ КЖМЭ при определении как органических [24, 55, 60], так и неорганических аналитов [61] с анализом концентрата не только газохроматографическим [24, 55], но и другими [60, 61] методами. При этом автоматизация может быть эффективно выполнена с использованием простых систем шприцевого насоса с компьютерным управлением.

Парофазную капельно-жидкостную микроэкстракцию нельзя отнести к высокочувствительным вариантам парофазного анализа, поскольку в результате испарения жидкого экстрагента в инжекторе хроматографа происходит многократное уменьшение концентраций аналитов. Кроме того, на хроматограмме, как правило, присутствует широкий пик экстрагента, который может перекрывать пики аналитов.

Парофазная твердофазная микроэкстракция. Этот вариант парофазного анализа в настоящее время относится к наиболее популярным, поскольку, с одной стороны, обеспечивает достаточно низкие пределы обнаружения аналитов, а с другой, — не требует сложного аппаратного оформления [26, 62]. При осуществлении традиционного варианта ПФ ТФМЭ (рис. 1в) аналиты переходят из анализируемой конденсированной фазы в газовую фазу, а из нее сорбируются в слое сорбирующей жидкой или твердой фазы, нанесенной на поверхность кварцевого стержня, ко-

торый способен выдвигаться из металлической иглы микрошприца и вновь возвращаться в нее. После завершения сорбционного выделения игла микрошприца с возвращенным в нее кварцевым стержнем извлекается из сосуда с пробой и вводится в нагретый испаритель газового хроматографа. Стержень вновь выдвигается из иглы и происходит термодесорбция и последующее определение сорбированных аналитов в потоке газа-носителя. Преимущества ПФ ТФМЭ по сравнению с обычным вариантом ТФМЭ при непосредственном контакте сорбирующей и жидкой фаз отмечены выше. Следует добавить, что только ПФ ТФМЭ позволяет анализировать не только жидкие, но и твердые пробы, что особенно важно в анализе пищевых продуктов.

Одно из направлений развития ТФМЭ, включая ее парофазный вариант, состоит в выборе и синтезе материалов, обладающих наиболее высоким сорбционным средством по отношению к аналитам, что позволяет снизить их пределы обнаружения [62–65]. Наряду с традиционными полидиметилсилоксаном и полимерными сорбентами, прежде всего полидивинилбензолом, все чаще применяют углеродные (карбоксен) [10] и наноуглеродные материалы (графен и нанотрубки) [52, 66, 67]. Выбор сорбирующих фаз в парофазном варианте ТФМЭ гораздо шире, чем в традиционном, поскольку сорбирующая фаза непосредственно не контактирует с пробой. Так, для выделения полярных аналитов можно использовать полярные стационарные фазы, используемые в газовой хроматографии, например полиэтиленгликоль.

Другое направление развития ПФ ТФМЭ заключается в оптимизации геометрической формы сорбирующей фазы и увеличении отношения ее площади к объему [68], что привело даже к появлению специального термина “тонкослойная микроэкстракция” [69]. Увеличение указанного отношения, не влияя на концентрации аналитов в сорбирующей фазе, позволяет резко сократить продолжительность установления равновесного и стационарного состояния в системе.

Дериватизация. Общим методическим приемом, который используют в любых вариантах статического ПФА, является дериватизация аналитов с их последующим определением [6, 8, 36, 61, 70–79]. Чаще всего дериватизация направлена на получение производных аналитов (дериватов), у которых коэффициенты распределения K_{LG} [см. выражение (1)] меньше, а коэффициенты сорбции K_{SG} [см. выражение (7)] больше, чем у соответствующих аналитов. Вследствие этого дериваты в большей степени концентрируются в газовой и (или) сорбционной фазе, что снижает пределы обнаружения исходных аналитов. Другая задача, решаемая с помощью дериватизации – это

перевод аналитов в агрегатное состояние и химическую форму, наиболее удобные для их определения. Подобным образом определяют некоторые нелетучие органические и неорганические соединения (ионы аммония [61], фторид-ионы [72]), переводя их в форму летучих соединений.

Дериватизация является источником дополнительных погрешностей, которые могут быть обусловлены неполнотой химического превращения аналитов и возможностью получения не регистрируемых побочных продуктов реакции. Кроме того, некоторые реакции протекают достаточно долго и требуют дорогостоящих реактивов. В связи с этим к дериватизации, как правило, прибегают только в том случае, если без нее решение поставленной задачи вызывает трудности.

ПРИМЕНЕНИЕ СТАТИЧЕСКОГО ПАРОФАЗНОГО АНАЛИЗА

Выше отмечено, что в настоящее время статические варианты ПФА применяют значительно чаще, чем другие [3, 5, 19]. Это обусловлено их относительной простотой и достаточно низкими пределами обнаружения, позволяющими определять аналиты на уровне предельно допустимых, а в ряде случаев и фоновых концентраций. Вместе с тем, поскольку методология статических вариантов ПФА в основном базируется на насыщении извлекающей фазы аналитами, основная доля которых остается в пробе, возникают определенные трудности при аттестации и валидации подобных методик анализа [62]. Высокая степень извлечения аналитов по-прежнему расценивается некоторыми метрологами и аналитиками как несомненное достоинство методик химического анализа, в то время как низкая вызывает подозрения. Статические варианты ПФА рассчитаны на лабораторный анализ предварительно отобранных проб, транспортировка и хранение которых может привести к потере аналитов и образованию артефактов. По этой причине эти варианты уступают с точки зрения экспрессности и точности проточным вариантам ПФА [14, 15].

Даже в рамках обзорной статьи практически невозможно привести все многочисленные примеры использования статического ПФА – основного метода пробоподготовки при определении летучих веществ, а также веществ, способных к образованию летучих производных, в самых разнообразных объектах анализа [77–83]. Однако можно выделить основные объекты его применения, к которым относятся:

- вода и разбавленные водные растворы – питьевые, природные и сточные воды;
- почва и донные отложения;
- биологические среды – кровь, моча, слюна и другие;

Таблица 2. Основные характеристики методик анализа, основанных на статических вариантах парофазного анализа

Объект анализа	Аналиты	Вариант ПФА	Метод определения	V/m	t	ПО	Литература
Вода и водные среды							
Бытовые сточные воды	Биологическое потребление кислорода	ТПФА	ГХ–ТПД	15.6 мл	20 мин	1.8 мг/л	[30]
Питьевая вода	БТЭК	ТПФА	ГХ–БИД	20 мл	30 мин	0.16–1.8 г/л	[31]
Питьевая вода	Полиядерные ароматические соединения	ТПФА	ГХ–МС	2 г	60 мин		[29]
Природные и сточные воды	Ароматические и галогенсодержащие соединения	ТПФА	ГХ–МС	5 мл	30 мин		[43]
Питьевая вода	Хлорфенолы	ТПФА с ИПТ	ГХ–МС	50 мкл	30 мин	5–8 н/г	[82]
Природные воды	БТЭК	ТПФА–СК	ГХ–ПИД		10 мин	1–2 мкг/л	[83]
Морская и сточная вода	Ибупрофен	ТПФА–Д	ГХ–МС	4 мл	15 мин	32 нг/л	[84]
Морская вода	Нитраты, нитриты	ТПФА–Д	ГХ–МС	2 мл	3 ч	0.07 мкМ	[85]
Природные и сточные воды	Парабены, триклозан, хлорфенолы	ПФ ТФМЭ	ГХ–МС	10 мл	30 мин		[71]
Природная, питьевая, сточная вода	БТЭК	ПФ ТФМЭ	ГХ–ПИД	15 мл	30 мин		[86]
Сточная, морская вода	Оловосодержащие органические соединения	ПФ ТФМЭ	ГХ–МС/ПИД		45 мин	0.025–1 нг/л	[73]
Сточные воды	Первичные амины	ПФ ТФМЭ	ГХ–МС	10 мл	15 мин	10–100 нг/л	[87]
Сточные воды	Гидразин	ТПФ ТФМЭ	ГХ–МС	5 мл	40 мин	0.002 мкг/л	[88]
Природная, питьевая вода	Глутаровый альдегид	ПФ ТФМЭ	ГХ–МС	6 мл	30 мин	0.3 мкг/л	[89]
Биологические жидкости							
Плазма, моча	Фторид-ион	ПФ ТФМЭ	ГХ–МС		20 мин	9–11 мкг/л	[74]
Кровь, моча	Севосфлуран, десфлуран, этанол, метанол, 1-пропанол, ацетон, ацетальдегид	ТПФА	ГХ–ПИД	1 мл	30 мин	0.7–1.7 нг/мл	[90]
Кровь, моча	Ацетальдегид, ацетон, метанол, этанол,	ТПФА	ГХ–ПИД	0.5 мл	20 мин	0.17–0.20 мг/л	[91]

Таблица 2. Продолжение

Объект анализа	Аналиты	Вариант ПФА	Метод определения	V/m	t	ПО	Литература
Кровь	Этанол	ТПФА	ГХ-ПИД, ГХ-МС	1000 мкл	1 мин	0.005; 0.01 г/дл	[92]
Кровь	Трет-бутил-циклогексан, перфторметил-декалин, перфтордекалин	ТПФА	ГХ-МС	100 мкл	5 мин	1.2, 4.9, 9.6 мкг/мл	[93]
Плазма крови, моча	Метанол, этанол, муравьиная кислота	ТПФА, ТПФА-Д	ГХ-ПИД	100 мкл	5 мин	50 мг/л	[94]
Кровь, моча	γ -Оксимасляная кислота	ПФА-СК	ГХ-МС	0.1 мл	30 мин		[36]
Плазма крови	Анетол	ПФ ТФМЭ	ГХ-МС	200 мкл	30 мин	3.6 нг/мл	[95]
Образцы ткани, кровь	ЛОВ	ПФ ТФМЭ	ГХ-МС	—	20 мин	—	[96]
Кровь	ЛОВ	ТПФА, ПФ ТФМЭ	ГХ-МС	2 мл	30 мин	0.05– 0.1 нг/мл; 0.05– 0.5 нг/мл	[97]
Кровь	Этанол	ТПФА, ПФ ТФМЭ	ГХ-МС	5 мл	5 мин		[98]
Кровь	Цианид, алкилнитрилы	ПФ ТФМЭ	ГХ-АФД	600 мкл	10 мин	3 нг/мл	[99]
Моча	Формальдегид	ТПФА-Д	ГХ-ПИД	1 мл	30 мин	3.5 мкг/л	[75]
Плазма крови	Азид	ТПФА-Д	ГХ-АФД	100 мкл	5 мин	0.04 мкг/л	[100]
Моча	Эндогенные альдегиды	ТПФА-Д	ГХ-МС	10 мл	40 мин	1–15 нг/л	[101]
Моча	ЛОВ	ПФ ТФМЭ	ГХ-МС	1 мл	30 мин	0.3– 0.6 нг/мл	[25]
Моча	Альдегиды	ПФ ТФМЭ	ГХ-ПИД	5 мл	10 мин	0.1; 0.5 нг/мл	[102]
Почвы и растения							
Почвы	Бис(2-хлор-этил)сульфид	ПФА-СК	ГХ-МС	2 г	5 мин	0.2–3 нг/л	[37]
	Органофосфорные пестициды	ПФ КЖМЭ	ГХ-ПИД	2 г	30 мин	0.1–2 нг/г	[103]
	Эргостерол	ПФ ТФМЭ	ГХ-МС	6.5– 8.5 мл	14 мин	1–5 ppb	[72]
	ПАУ	ПФ ТФМЭ	ГХ-ПИД	10 г	10 мин	0.47– 0.89 нг/г	[104]
	ПАУ, фталевые эфиры	ПФ ТФМЭ	ГХ-ПИД	50 мг	80 мин	0.2– 2.3 мкг/г	[105]

Таблица 2. Продолжение

Объект анализа	Аналиты	Вариант ПФА	Метод определения	V/m	t	ПО	Литература
Растения	Монотерпены, сесквитерпены	ТПФА	ГХ–МС	50 мг	5 мин		[106]
	Монотерпены, сесквитерпены и др	ТПФА	ГХ–МС	200 мг	15 мин		[107]
	ЛОВ	ПФА–СК	ГХ–МС	20 мг	45 мин	1–1500 мкг/г	[41]
	ЛОВ: β -пинен, ρ -цимен, γ -терпен, куминал, куминный спирт	ПФ КЖМЭ	ГХ–МС	50 мг	10 мин		[108]
	Кафара, 1,8-сцинеол, цис-даванон, 4-терпенеол, β -фенхиловый спирт, борнеол	ПФ ТФМЭ	ГХ–МС		2 мин	10–18 пг	[53]
Транс-анетол, лимонен, кавикол, ансальдегид и др.	ПФ КЖМЭ	ГХ–МС	5 г	3.5 мин		[109]	
Фармацевтические препараты							
Сиропы	Остаточные растворители: 1,1-дихлорэтен, 1,2-дихлорэтан, 1,1,1-трихлорэтан	ТПФА с ИПТ	ГХ–МС	5 мл	30 мин	4.9–7.9 ppt	[32]
	Остаточные растворители	ТПФА	ГХ–ПВД	200 мг	10 мин	0.02–7.41 ppm	[110]
	Этанол, <i>i</i> -пропанол, <i>n</i> -бутанол, 1,4-диоксан, тетра-гидрофуран, ацетонитрил, метанол, ацетон	ТПФА	ГХ–ПВД	200 мг	40 мин	0.06–0.12 мкг/г	[111]
	α -Пинен, эфкалиптол, линалол, камфара, ментол, тимол, карвакрол, евгенол	ТПФА	ГХ–ПВД	200 мг	90 мин	0.01–20 мкг/20 мл	[112]
	Бензол	ТПФА	ГХ–ПВД	1 мл	11 мин	0.5 ppm	[113]
	Этанол	ТПФА	ГХ–ПВД	1 мл	1 ч	0.24–1.88 мг/мл	[114]

Таблица 2. Продолжение

Объект анализа	Аналиты	Вариант ПФА	Метод определения	V/m	t	ПО	Литература
	Остаточные растворители	ТПФА	ГХ–ПИД	500 мг	45 мин	0.0005–9.1 мкг/мл	[115]
	Генотоксические примеси: алкил-, арилгалогениды, нитроароматические соединения	ТПФА	ГХ–ЭЗД	50 мг	10 мин	5–500 ppb	[116]
Перметрин	2-Метилпентан, 3-метилпентан, метилциклопентан, <i>n</i> -гексан, циклогексан, толуол	ТПФА	ГХ–МС	200 мг	10 мин	0.3–5.6 ppm	[117]
Антибиотики	Остаточные растворители	ТПФА	ГХ–ПИД	100 мкл	60 мин		[118]
	Ибупрофен	ПФА-Д с ИПТ	ГХ–МС	5 мл	60 мин	0.23 мкг/л	[119]
	Гидразин	ТПФА-Д	ГХ–МС	10 мг	310 мин	0.1 ppm	[120]
	Мезилаты, безилаты, тозилаты, сульфаты	ТПФА-Д	ГХ–МС		15 мин	0.03–0.12 мкг/г	[121]
Активные фармацевтические ингредиенты (API)	Генотоксические примеси: галогенидсодержащие спирты, циннамонитрил, 3-этокси-2-циклогексан, карбамазепин	ТПФА, ТПФА-Д	ГХ–МС	100 мкл	30 мин	0.5 ppm	[122]
	Этанол, этиацетат, тулол	ПФ КЖМЭ	ГХ–ПИД	4 мл	20 мин	0.5 мкг/мл	[123]
Продукты питания							
Дыня	ЛОВ	ТПФА	ГХ–МС	10 г	45 мин		[124]
Киви	ЛОВ	ТПФА	ГХ–МС	1 мл	60 мин	1.6–4.8%	[125]
Йогурт	Альдегиды	ТПФА	ГХ–МС	5 г	15 мин	12–35 нг/г	[126]
Мед	ЛОВ	ТПФА	ГХ–МС	2 г	10 мин		[127]
Пиво	ЛОВ	ТПФА	ГХ–ПИД	10 мл	30 мин	0.0002–0.024 мг/л	[128]
Кофе	ЛОВ	ТПФА	ГХ–МС	2 г	60 мин		[129]
Уксус	Ацетальдегид, пропанол, метанол, 2-метил-1-бутанол, этилацетат и др.	ТПФА	ГХ–МС	6 г	20 мин		[130]

Таблица 2. Продолжение

Объект анализа	Аналиты	Вариант ПФА	Метод определения	V/m	t	ПО	Литература
Печень	Альдегиды	ТПФА	ГХ-ПИД	2 мл	10 мин	0.010–0.083 мкг	[131]
Алкогольная продукция	Спирты	ПФА-СК	ГХ-ПИД	200 мкл	20 мин	7–150 мкг/л	[34]
Ветчина	Кетоны, углеводороды, спирты, эфиры	ПФА-СК	ГХ-ПИД	1.5 г	20 мин	0.03–18 нг/г	[35]
Выпечка	Фуран и фурфурол	ПФА-СК	ГХ-МС	0.64-3.26 г	15 мин	0.5; 10.2 нг/г	[42]
Яблочный сок	1-Бутанол, 2-метил-1-бутанол, этилбутират, этил-2-метилбутират	ПФА-СК	ГХ-МС	4.5 мл	20 мин	1.2–20.5 мкг/л	[132]
Рис	Ацетальдегид, гексаналь, метантиол, пентаналь, 2-пентилфуран	ПФА-СК	ГХ-МС	1 г	40 мин		[133]
Консервированные овощи	Тригалометаны, галоуксусные кислоты	ТПФА-Д	ГХ-МС	3 г	20 мин	0.19–0.45 мкг/кг	[134]
Мясо	Тригалометаны, галоуксусные кислоты и др.	ТПФА-Д	ГХ-МС	2 г	20 мин	0.06–0.7 нг/г	[135]
Вино	Этанол	ПФ КЖМЭ			40 с	0.025%	[24]
Молоко	Фториды	ПФ КЖМЭ	ИХ	3 мл	15 мин	3.8 мг/л	[80]
Подсластители	Цикламат	ПФ КМЖЭ	ГХ-ПИД	1.5 мл	9 мин	5 мкМ/л	[135]
Овощи	Триэтиламин	ПФ ТФМЭ	ГХ-МС	10 мл	50 мин		[76]
Грибы	1-Октен-3-ол, 3-октанол, 3-октанон, 1-октен-3-он	ПФ ТФМЭ	ГХ-ПИД	0.1 г	50 мин	0.11–0.26 нг	[137]
Мороженое	Первичные ароматические амины	ПФ ТФМЭ	ГХ-МС; ГХ-ПИД	2 мл	10 мин	2.5–21 нг/л	[138]
Масла							
Овощные масла	Ацетон, <i>n</i> -гексан, бензол и толуол	ТПФА	ГХ-ПИД	10 мл	25 мин	0.002–0.02 мг/кг	[139]
Оливковое масло	(Е)-5-метил-2-гептен-4-он	ТПФА с ИПТ	ГХ-МС	5 г	20 мин	0.27 мкг/л	[140]

Таблица 2. Окончание

Объект анализа	Аналиты	Вариант ПФА	Метод определения	V/m	t	ПО	Литература
Био-масла	Формальдегид, ацетальдегид, пропиональдегид	ПФ ТФМЭ	ГХ–МС	2 мл	20 мин		[43]
Эфирные масла	Лимонен, γ -терпен, линалол	ПФ ТФМЭ	ГХ–МС, ГХ–ПВД	0.5 мкл	30 мин	14; 6; 100 нг	[141]
	β -пинен, α -пинен, лимонен, линалол, камфара	ПФ КЖМЭ	ГХ–МС	0.7 г	3.4 мин		[59]

Примечание: V/m – объем/масса пробы; t – продолжительность анализа; ПО – предел обнаружения; ТПФА – традиционный парофазный анализ; СК – сорбционное концентрирование; Д – дериватизация; БТЭК – бензол, толуол, этилбензол, ксилол; ПАУ – полициклические ароматические углеводороды.

- фармацевтические препараты (прежде всего для определения остаточных растворителей);
- пищевые продукты (алкогольные и безалкогольные напитки, молочные, рыбные, мясные и др. продукты);
- косметика;
- строительные материалы.

Как правило, методики, включающие парофазное выделение аналитов, рассчитаны на газовую хроматографию (ГХ) в качестве метода конечного определения с использованием пламенно-ионизационного (ПИД) или масс-спектрометрического (МС) детекторов. Аналитические возможности различных статических вариантов ПФА иллюстрирует табл. 2. Как видно из табл. 2, статический ПФА характеризуется широким спектром применения для анализа водных сред [29–31, 43, 71, 73, 82–89], биологических жидкостей [36, 74, 75, 90–102], почв [72, 103–105], образцов растений [53, 106–109], лекарственных препаратов [32, 110–123], продуктов питания [34, 35, 42, 80, 124–138], а также летучей фракции масел [43, 59, 139–141]. Однако наиболее низкие пределы обнаружения можно достичь при использовании варианта ПФ ТФМЭ. Определение на уровне нг/л возможно при определении оловосодержащих органических соединений в сточной и морской водах [73], эндогенных альдегидов в моче, первичных ароматических аминов в мороженом [138]. Для определения аналитов в образцах почв наиболее широко используют также вариант ПФ ТФМЭ [72, 104, 105]. Дериватизацию пробы активно применяют для анализа воды [84, 85], биологических жидкостей [75, 100, 101], фармацевтических препаратов [119–122], а также продуктов питания [134, 135]. ПФ КЖМЭ характерен для исследования летучей фракции расте-

ний [108, 109], а также продуктов питания [24, 80, 136]. Сорбционное концентрирование в сочетании с ПФА активно применяют при анализе пищевых продуктов [34, 35, 42, 132, 133]. В случае анализа биологических объектов примечательно очень низкий объем пробы для определения γ -оксимасляной кислоты [36], азиды [100], цианида и алкилнитрилов [99] в крови, составляющий всего лишь 0.1–0.2 мл.

Кроме органических, определяют и неорганические аналиты: нитрат- и нитрит-ионы в морской воде [85], аммиак в бетоне [61], фторид-ионы в плазме крови [74] и молоке [80], а также гидразин в сточных водах [88] и фармацевтических продуктах [120]. Появились работы, связанные с различными вариантами ПФА и посвященные новым объектам анализа, таким как текстиль [81], бетон [61], косметические и парфюмерные продукты [54, 66, 67, 142], строительные материалы, такие как шпон и фанера [143], полиакрилонитрильное волокно [144], охлаждающие жидкости [145], седименты [146]. С помощью ПФА исследуют метаболизм бактерий [77] и раковых клеток [147].

На основании проведенного анализа современного состояния статического ПФА можно отметить следующие тенденции его развития:

- расширение круга анализируемых объектов и определяемых веществ.
- увеличение роли вариантов парофазного анализа, сочетающих газоэкстракционное и сорбционное выделение аналитов в автономных сорбционных устройствах и в испарителе с программируемой температурой;
- постепенный переход от двухфазных к трехфазным системам, таким как парофазные вари-

анты жидкостной и твердофазной микроэкстракции.

Работа выполнена при поддержке РФФ (грант № 16-13-10117-П).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Moskvin L.N.* A classification of separation methods // *Sep. Pur. Rev.* 2016. V. 45. № 1. P. 1.
2. *Poole C., Mester Z., Miró M., Pedersen-Bjergaard S., Pawliszyn J.* Extraction for analytical scale sample preparation (IUPAC Technical Report) // *Pure Appl. Chem.* 2016. V. 88. № 7. P. 649.
3. *Urbanowicz M., Zabiegala B., Namiesnik J.* Solventless sample preparation techniques based on solid- and vapour-phase extraction // *Anal. Bioanal. Chem.* 2011. V. 399. P. 277.
4. *Иоффе Б.В.* О терминологии газохроматографических методов анализа, основанных на внеколонных фазовых равновесиях и распределениях // *Журн. аналит. химии.* 1981. Т. 36. № 8. С. 1663.
5. *Витенберг А.Г., Иоффе Б.В.* Газовая экстракция в хроматографическом анализе. Л.: Химия, 1982. 279 с. (*Ioffe B.V., Vitenberg A.G.* Head-space Analysis and Related Methods in Gas Chromatography. N.Y.: Wiley Inters., 1984. 276 p.
6. *Snow N.H., Bullock G.P.* Novel techniques for enhancing sensitivity in static headspace extraction-gas chromatography // *J. Chromatogr. A.* 2010. V. 1217. P. 2726.
7. *Soria A.C., García-Sarrió M.J., Sanz M.L.* Volatile sampling by headspace techniques // *Trends Anal. Chem.* 2015. V. 71. P. 85.
8. *Kokosa J.M.* Recent trends in using single-drop microextraction and related techniques in green analytical methods // *Trends Anal. Chem.* 2015. V. 71. P. 194.
9. *Bicchi C., Cordero C., Liberto E., Sgorbini B., Rubiolo P.* Headspace sampling of the volatile fraction of vegetable matrices // *J. Chromatogr. A.* 2008. V. 1184. P. 220.
10. *Psillakis E.* Vacuum-assisted headspace solid-phase microextraction: A tutorial review // *Anal. Chim. Acta.* 2017. V. 986. P. 12.
11. *Витенберг А.Г.* Равновесная модель в описании процессов газовой экстракции и парофазного анализа // *Журн. аналит. химии.* 2003. Т. 58. № 1. С. 6. (*Vitenberg A.G.* Equilibrium model in the description of gas extraction and headspace analysis // *J. Analyt. Chem.* 2003. V. 58. № 1. P. 2.)
12. *Ueta I., Mitsumori T., Suzuki Y., Kawakubo S., Saito Y.* Determination of very volatile organic compounds in water samples by purge and trap analysis with a needle-type extraction device // *J. Chromatogr. A.* 2015. V. 1397. P. 27.
13. *Ueta I., Razak N.A., Mizuguchi A., Kawakubo S., Saito Y., Jinno K.* Needle-type extraction device for the purge and trap analysis of 23 volatile organic compounds in tap water // *J. Chromatogr. A.* 2013. V. 1317. P. 27.
14. *Витенберг А.Г., Конопелько Л.А., Добряков Ю.Г., Максакова И.Б.* Проблемы контроля летучих галогенированных углеводородов в водопроводной и сточной водах // *Журн. аналит. химии.* 2011. Т. 66. № 8. С. 859. (*Vitenberg A.G., Konopel'ko L.A., Dobryakov Yu.G., Maksakova I.B.* Problems of the control of volatile halogenated hydrocarbons in tap and waste waters // *J. Analyt. Chem.* 2011. V. 66. № 8. P. 745.)
15. *Rodinkov O.V., Moskvin L.N., Viktorova M.I., Dyakin A.A., Yakimova N.M.* Chromatomembrane headspace analysis of aqueous solutions at elevated temperatures // *Chromatographia.* 2015. V. 78. P. 1211.
16. *Витенберг А.Г., Конопелько Л.А.* Парофазный газохроматографический анализ: метрологические приложения // *Журн. аналит. химии.* 2011. Т. 66. № 5. С. 452. (*Vitenberg A.G., Konopel'ko L.A.* Gaschromatographic headspace analysis: metrological aspects // *J. Analyt. Chem.* 2011. V. 58. № 1. P. 2.)
17. *Шильяева Л.П., Судакова Н.Н., Белоусова В.Н., Курзина И.А.* Термодинамика растворов неэлектролитов. Томск: Изд. дом томского гос. ун-та. 2015. 168 с.
18. *Вредные вещества в промышленности.* Справочник для химиков, инженеров и врачей. Изд. 7-е, пер. и доп. В 3-х тт. Т. I. Органические вещества / Под ред. Лазарева Н.В., Левиной Э.Н. Л.: Химия, 1976. С. 10.
19. *Витенберг А.Г.* Статический парофазный газохроматографический анализ. Физико-химические основы и области применения // *Рос. хим. журн.* 2003. Т. 47. № 1. С. 7.
20. *Родинков О.В., Писарев А.Ю., Москвин Л.Н.* Парофазный газохроматографический анализ водных растворов в селективном погашением газа-экстрагента // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2015. Т. 15. № 1. С. 116.
21. *Родинков О.В., Москвин Л.Н.* Расчетная оценка коэффициентов распределения летучих органических веществ в системе жидкость-газ // *Журн. аналит. химии.* 1995. Т. 50. № 2. С. 164.
22. *Москвин Л.Н., Родинков О.В.* Методы разделения и концентрирования в аналитической химии. Долгопрудный: изд. дом "Интеллект", 2012. 352 с.
23. *Sajid M., Płotka-Wasyłka J.* Combined extraction and microextraction techniques: Recent trends and future perspectives // *Trends Anal. Chem.* 2018. V. 105. P. 74.
24. *Sramkova I., Horstkotte B., Solich P., Sklenarova H.* Automated in-syringe single-drop head-space microextraction applied to the determination of ethanol in wine samples // *Anal. Chim. Acta.* 2014. V. 828. P. 53.
25. *Song H.-N., Kim C.H., Lee W.-Y., Cho S.-H.* Simultaneous determination of volatile organic compounds with a wide range of polarities in urine by headspace solid-phase microextraction coupled to gas chromatography/mass spectrometry // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2017. V. 31. № 7. P. 613.
26. *Gionfriddo E., Souza-Silva É.A., Pawliszyn J.* Headspace versus direct immersion solid phase microextraction in complex matrices: investigation of analyte behavior in multicomponent mixtures // *Anal. Chem.* 2015. V. 87. № 16. P. 8448.
27. *San Román I., Alonso M.L., Bartolomé I., Alonso R.M., Fañanás R.* Analytical strategies based on multiple headspace extraction for the quantitative analysis of aroma components in mushrooms // *Talanta.* 2014. V. 123. P. 207.
28. *Сотников Е.Е., Загайнов В.Ф., Михайлова Р.И., Милочкин Д.А., Рыжова И.Н., Корнилов И.О.* Парофазный анализ летучих органических соединений

- в питьевой воде методом газовой хроматографии // Гигиена и санитария. 2014. № 2. С. 92.
29. Cai Y., Yan Z., Wang L., Vana M.N., Cai Q. Magnetic solid phase extraction and static headspace gas chromatography–mass spectrometry method for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons // J. Chromatogr. A. 2016. V. 1429. P. 97.
30. Gu J.-J., Hub H.-C., Chai X.-S., Tian Y.-X., Barnes D.G., Huang S. A new method for the determination of biological oxygen demand in domestic wastewater by headspace gas chromatography // J. Chromatogr. A. 2013. V. 1308. P. 32.
31. Pascale R., Bianco G., Calace S., Masi S., Mancini I.M., Mazzone G., Caniani D. Method development and optimization for the determination of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in water at trace levels by static headspace extraction coupled to gas chromatography–barrier ionization discharge detection // J. Chromatogr. A. 2018. V. 1548. P. 10.
32. Perez Pavon J.L., del Nogal Sanchez M., Fernandez Laespada M.E., Garcia Pinto C., Cordero M. Analysis of class 1 residual solvents in pharmaceuticals using headspace-programmed temperature vaporization–fast gas chromatography–mass spectrometry // J. Chromatogr. A. 2007. V. 1141. P. 123.
33. Pérez-Pavón J.L., del Nogal Sánchez M., Fernández Laespada M.E., Moreno Cordero B. Determination of filbertone in spiked olive oil samples using headspace-programmed temperature vaporization–gas chromatography–mass spectrometry // Anal. Bioanal. Chem. 2009. V. 394. P. 1463.
34. Schulz K., Drebler J., Sohnius E.-M., Lachenmeier D.W. Determination of volatile constituents in spirits using headspace trap technology // J. Chromatogr. A. 2007. V. 1145. P. 204.
35. Bosse R., Wirth M., Konstanz A., Becker T., Weiss J., Gibis M. Determination of volatile marker compounds in raw ham using headspace-trap gas chromatography // Food Chem. 2017. V. 219. P. 249.
36. Ingels A.-S.M.E., Neels H., Lambert W.E., Stove C.P. Determination of gamma-hydroxybutyric acid in biofluids using a one-step procedure with “in-vial” derivatization and headspace-trap gas chromatography–mass spectrometry // J. Chromatogr. A. 2013. V. 1296. P. 84.
37. Røen B.T., Unneberg E., Tørnes J.A., Lundanes E. Headspace-trap gas chromatography–mass spectrometry for determination of sulphur mustard and related compounds in soil // J. Chromatogr. A. 2016. V. 1217. P. 2171.
38. Kubinec R., Adamuscin J., Jurdakov H., Foltin M., Ostrovsky I., Kraus A., Sojak L. Gas chromatographic determination of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes using flame ionization detector in water samples with direct aqueous injection up to 250 µL // J. Chromatogr. A. 2005. V. 1084. P. 90.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2004.12.035>
39. Hoh E., Mastovska K. Large volume injection techniques in capillary gas chromatography // J. Chromatogr. A. 2008. V. 1186. P. 2.
40. Teran-Baamonde J., Bouchet S., Tessier E., Amouroux D. Development of a large volume injection method using a programmed temperature vaporization injector – gas chromatography hyphenated to ICP-MS for the simultaneous determination of mercury, tin and lead species at ultra-trace levels in natural waters // J. Chromatogr. A. 2018. V. 1547. P. 77.
41. Aberl A., Coelhan M. Determination of volatile compounds in different hop varieties by headspace-trap GC/MS—in comparison with conventional hop essential oil analysis // J. Agric. Food Chem., 2012. V. 60. P. 2785.
42. Cepeda-Vázquez M., Blumenthal D., Camel V., Rega B. Multivariate optimization of headspace trap for furan and furfural simultaneous determination in sponge cake // Talanta. 2017. V. 164. P. 708.
43. Alonso M., Cerdan L., Godayol A., Anticó E., Sanchez J.M. Headspace needle-trap analysis of priority volatile organic compounds from aqueous samples: Application to the analysis of natural and waste waters // J. Chromatogr. A. 2011. V. 1218. P. 8131.
44. Demeestere K., Dewulf J., De Witte B., Van Langenhove H. Sample preparation for the analysis of volatile organic compounds in air and water matrices // J. Chromatogr. A. 2007. V. 1153. P. 130.
45. Lovestead T.M., Bruno T.J. Detection of poultry spoilage markers from headspace analysis with cryoadsorption on a short alumina PLOT column // Food Chem. 2010. V. 121. P. 1274.
46. Thomsen B.R., Yesiltas B., Sorensen A.-D.M., Hermund D.B., Glastrup J., Jacobsen C. Comparison of three methods for extraction of volatile lipid oxidation products from food matrices for GC–MS analysis // J. Am. Oil Soc. 2016. V. 93. P. 929.
47. Chary N.S., Amadeo R., Fernandez-Alba A.R. Determination of volatile organic compounds in drinking and environmental waters // Trends Anal. Chem. 2012. V. 32. P. 60.
48. Родинков О.В., Бугайченко А.С., Москвин Л.Н., Горбачева А.Р., Вагнер Е.А. Выбор условий хромато-мембранной газовой экстракции при ее сочетании с газоадсорбционным концентрированием аналитов // Журн. аналит. химии. 2018. Т. 73. № 5. С. 358. (Rodinkov O.V., Bugaichenko A.S., Moskvina L.N., Gorbacheva A. R., Vagner E.A. Selection of conditions for chromatomembrane gas extraction at its combination with the gas-adsorption preconcentration of analytes // J. Analyt. Chem. 2018. V. 73. № 5. P. 432.)
49. Ueta I., Mizuguchi A., Fujimura K., Kawakubo S., Saito Y. Novel sample preparation technique with needle-type micro-extraction device for volatile organic compounds in indoor air samples // Anal. Chim. Acta. 2012. V. 746. P. 77.
50. Вакс В.Л., Домрачева Е.Г., Собакинская Е.А., Черняева М.Б. Анализ выдыхаемого воздуха: физические методы, приборы и медицинская диагностика // Успехи физ. наук. 2014. Т. 184. № 7. С. 753. (Vaks V.L., Domracheva E.G., Sobakinskaya E.A., Chernyaeva M.B. Exhaled breath analysis: physical methods, instruments and medical diagnostics // Physics-Uspokhi. 2014. V. 57. P. 684.)
51. ГОСТ Р ИСО 16017-1–2007. Воздух атмосферный, рабочей зоны и замкнутых помещений. Отбор проб летучих органических соединений при помощи сорбционной трубки с последующей термодесорбцией и газохроматографическим анализом на капиллярных колонках. М.: Стандартинформ. 2008. 32 с. (ISO 16017-1:2000. Indoor, ambient and workplace air – Sampling and analysis of volatile organic compounds by sorbent tube/thermal

- desorption/capillary gas chromatography – Part 1: Pumped sampling (IDT)).
52. *Postnov V.H., Rodinkov O.V., Moskvina L.N., Novikov A.G., Bugaichenko A.S., Krokhina O.A.* От углеродных наноструктур к высокоэффективным сорбентам для хроматографического разделения и концентрирования // Успехи химии. 2016. Т. 85. № 2. С. 115. (*Postnov V.N., Rodinkov O.V., Moskvina L.N., Novikov A.G., Bugaichenko A.S., Krokhina O.A.* From carbon nanostructures to high-performance sorbents for chromatographic separation and pre-concentration // Russ. Chem. Rev. 2016. V. 85. № 2. P. 115.)
 53. *Jalali Heravi M., Sereshii H.* Determination of essential oil components of *Artemisia haussknechtii* Boiss, using simultaneous hydrodistillation-static headspace liquid phase microextraction-gas chromatography mass spectrometry // J. Chromatogr. A 2007. V. 1160. P. 81.
 54. *Desmedt B., Canfyn M., Pype M., Baudewyns S., Hanot V., Courselle P., De Beer J.O., Rogiers V., De Paep K., Deconinck E.* HS–GC–MS method for the analysis of fragrance allergens in complex cosmetic matrices // Talanta. 2015. V. 131. P. 444.
 55. *Piao X., Bi J., Yang C., Wang X., Wang J., Li D.* Automatic heating and cooling system in a gas purge microsyringe extraction // Talanta. 2011. V. 86. P. 142.
 56. *Yang C., Piao X., Qiu J., Wang X., Ren C., Li D.* Gas purge microsyringe extraction for quantitative direct gas chromatographic-mass spectrometric analysis of volatile and semivolatile chemicals // J. Chromatogr. A. 2011. V. 1218. P. 1549.
 57. *Wang J., Yang C., Li H., Piao X., Li D.* Gas purge microsyringe extraction: a rapid and exhaustive direct microextraction technique of polycyclic aromatic hydrocarbons from plants // Anal. Chim. Acta. 2013. V. 805. P. 45.
 58. *Salemi A., Rasoolzadeh R., Nejad M.M., Vosough M.* Ultrasonic assisted headspace single drop microextraction and gas chromatography with nitrogen-phosphorus detector for determination of organophosphorus pesticides in soil // Anal. Chim. Acta. 2013. V. 769. P. 121.
 59. *Jiao J., Ma D., Gai Q., Wang W., Luo M., Fu Y.* Rapid analysis of *Fructus forsythia* essential oil by ionic liquids-assisted microwave distillation coupled with headspace single-drop microextraction followed by gas chromatography-mass spectrometry // Anal. Chim. Acta. 2013. V. 804. P. 143.
 60. *Cabaleiro N., de la Calle I., Bendicho C., Lavilla I.* Fast screening of terpenes in fragrance-free cosmetics by fluorescence quenching on a fluorescein-bovine serum albumin probe confined in a drop // Anal. Chim. Acta. 2012. V. 719. P. 61.
 61. *Timofeeva I., Khubaibullin I., Kamencev M., Moskvina A., Bulatov A.* Automated procedure for determination of ammonia in concrete with headspace single-drop microextraction by stepwise injection spectrophotometric analysis // Talanta. 2015. V. 133. P. 34.
 62. *Hamed Piri-Moghadam H., Ahmadi F., Pawliszyn J.* A critical review of solid phase microextraction for analysis of water samples // Trends Anal. Chem. 2016. V. 85. P. 133.
 63. *Souza-Silva E.A., Jiang R., Rodríguez-Lafuente A., Gionfriddo E., Pawliszyn J.* A critical review of the state of the art of solid-phase microextraction of complex matrices I. Environmental analysis // Trends Anal. Chem. 2015. V. 71. P. 224.
 64. *Riazi Kermani F., Pawliszyn J.* Sorbent coated glass wool fabric as a thin film microextraction device // Anal. Chem. 2012. V. 84. P. 8990.
 65. *Kumar R., Gaurav Heena, Malik A.K., Kabir A., Furton K.G.* Efficient analysis of selected estrogens using fabric phase sorptive extraction and high performance liquid chromatography-fluorescence detection // J. Chromatogr. A. 2014. V. 1359. P. 16.
 66. *Hou X., Wang L., Tang X., Xiong C., Guo Y., Liu X.* Application of a b-cyclo-dextrin/graphene oxide-modified fiber for solid-phase microextraction of six fragrance allergens in personal products // Analyst. 2015. V. 140. P. 6727.
 67. *Masoum S., Gholami A., Ghaeheri S., Bouveresse D.J.-R., Cordella C.B.Y., Rutledge D.N.* Investigation of fragrance stability used in the formulation of cosmetic and hygienic products using headspace solid-phase microextraction by nanostructured materials followed by gas chromatography with mass spectrometry // J. Sep. Sci. 2016. V. 39. P. 2760.
 68. *Jiang R., Pawliszyn J.* Thin-film microextraction offers another geometry for solid-phase microextraction // Trends Anal. Chem. 2012. V. 39. P. 245.
 69. *Bruheim I., Liu X., Pawliszyn J.* Thin-film microextraction // Anal. Chem. 2003. V. 75. P. 1002.
 70. *Столяров Б.В., Карцова Л.А., Филиппова О.В.* Реакционная газовая экстракция в анализе объектов окружающей среды // Журн. аналит. химии. 1997. Т. 52. № 5. С. 400. (*Stolyarov B.V., Kartsova L.A., Filippova O.V.* Reaction gas extraction in the analysis of environmental samples // J. Analyt. Chem. 1997. V. 52. № 5. P. 400.)
 71. *Regueiro J., Becerril E., Garcia-Jares C., Llompert M.* Trace analysis of parabens, triclosan and related chlorophenols in water by headspace solid-phase microextraction with in situ derivatization and gas chromatography–tandem mass spectrometry // J. Chromatogr. A. 2009. V. 1216. P. 4693.
 72. *Parkinson D.R., Warren J.M., Pawliszyn J.* Analysis of ergosterol for the detection of mold in soils by automated on-fiber derivatization headspace extraction–SPME–GC/MS // Anal. Chim. Acta. 2010. V. 661. P. 181.
 73. *Segovia-Martínez L., Bouzas-Blanco A., Campíns-Falcó P., Seco-Torrecillas A.* Improving detection limits for organotin compounds in several matrix water samples by derivatization-headspace-solid-phase microextraction and GC–MS // Talanta. 2010. V. 80. P. 1888.
 74. *Kwon S.-M., Shin H.-S.* Simple determination of fluoride in biological samples by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography–tandem mass spectrometry // J. Chromatogr. A. 2015. V. 1407. P. 216.
 75. *Алексеевко Н.А., Журба О.М., Ефимова Н.В., Рукавишников В.С.* Парофазное газохроматографическое определение формальдегида в моче // Журн. аналит. химии. 2017. Т. 72. № 1. С. 65. (*Alekseenko A.N., Zhurba O.M., Efimova N.V., Rukavishnikova V.S.* Headspace gas-chromatographic determination of

- formaldehyde in urine // *J. Analyt. Chem.* 2017. V. 72. № 1. P. 83.)
76. *Shim J.-E., Hee Baek H.* Determination of trimethylamine in spinach, cabbage, and lettuce at alkaline pH by headspace solid-phase microextraction // *J. Food Sci.* 2012. V. 77. P. 1071.
77. *Ramírez-Guizar S., Sykes H., Perry J.D., Schwalbe E.C., Stanforth S.P., Perez-Perez M.C.I., Dean J.R.* A chromatographic approach to distinguish Gram-positive from Gram-negative bacteria using exogenous volatile organic compound metabolites // *J. Chromatogr. A.* 2017. V. 1501. P. 79.
78. *Tessini C., Müller N., Mardones C., Meier D., Berg A., von Baer D.* Chromatographic approaches for determination of low-molecular mass aldehydes in bio-oil // *J. Chromatogr. A.* 2012. V. 1219. P. 154.
79. *Chen Y., Li Y., Xiong Y., Fang C., Wang X.* An effective pre-treatment method for the determination of short-chain fatty acids in a complex matrix by derivatization coupled with headspace single-drop microextraction // *J. Chromatogr. A.* 2014. V. 1325. P. 49.
80. *Yiping H., Caiyun W.* Ion chromatography for rapid and sensitive determination of fluoride in milk after headspace single-drop microextraction with in situ generation of volatile hydrogen fluoride // *Anal. Chim. Acta.* 2010. V. 661. P. 161.
81. *Saenz M., Alvarado J., Pena-Pereira F., Senra-Ferreiro S., Lavilla I., Bendicho C.* Liquid-phase microextraction with in-drop derivatization combined with microvolume fluorospectrometry for free and hydrolyzed formaldehyde determination in textile samples // *Anal. Chim. Acta.* 2011. V. 687. P. 50.
82. *Perez Pavon J.L., Casas Ferreira A.M., Laespada M.E.F., Cordero B.M.* Use of a programmed temperature vaporizer and an in situ derivatization reaction to improve sensitivity in headspace-gas chromatography. Application to the analysis of chlorophenols in water // *J. Chromatogr. A.* 2009. V. 1216. P. 1192.
83. *Horstkotte B., Lopez de los Mozos Atochero N., Solich P.* Lab-In-Syringe automation of stirring-assisted room-temperature headspace extraction coupled online to gas chromatography with flame ionization detection for determination of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes in surface waters // *J. Chromatogr. A.* 2018. V. 1555. P. 1.
84. *Casas Ferreira A.M., Fernández Laespada M.E., Pérez Pavón J.L., Moreno Cordero B.* Headspace sampling with in situ carbodiimide-mediated derivatization for the determination of ibuprofen in water samples // *J. Chromatogr. A.* 2011. V. 1218. P. 4856.
85. *Pagliano E., Onor M., Pitzalis E., Mester Z., Sturgeon R.E., D'Ulivo A.* Quantification of nitrite and nitrate in seawater by triethyloxonium tetrafluoroborate derivatization – Headspace SPME GC–MS // *Talanta.* 2011. V. 85. P. 2511.
86. *Sarafraz-Yazdi A., Vatani H.* A solid phase microextraction coating based on ionic liquid sol–gel technique for determination of benzene, toluene, ethylbenzene and o-xylene in water samples using gas chromatography flame ionization detector // *J. Chromatogr. A.* 2013. V. 1300. P. 104.
87. *Llop A., Pocurull E., Borrull F.* Automated determination of aliphatic primary amines in wastewater by simultaneous derivatization and headspace solid-phase microextraction followed by gas chromatography–tandem mass spectrometry // *J. Chromatogr. A.* 2010. V. 1217. P. 575.
88. *Oh J.-A., Shin H.-S.* Simple determination of hydrazine in waste water by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography–tandem mass spectrometry after derivatization with trifluoropentanedione // *Anal. Chim. Acta.* 2017. V. 950. P. 57.
89. *Kang H.-I., Shin H.-S.* Determination of glutaraldehyde in water samples by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography–mass spectrometry after derivatization with 2,2,2-trifluoroethylhydrazine // *J. Chromatogr. A.* 2016. V. 1448. P. 115.
90. *Kovatsi L., Giannakis D., Arzoglou V., Samanidou V.* Development and validation of a direct headspace GC-FID method for the determination of sevoflurane, desflurane and other volatile compounds of forensic interest in biological fluids: Application on clinical and post-mortem samples // *J. Sep. Sci.* 2011. V. 34. P. 1004.
91. *Portari G.V., Marchini J.S., Jordão A.A.* Validation of a manual headspace gas chromatography method for determining volatile compounds in biological fluids // *Labmedicine.* 2008. V. 39. P. 42.
92. *Tiscione N.B., Alford I., Yeatman D.T., Shan X.* Ethanol analysis by headspace gas chromatography with simultaneous flame-ionization and mass spectrometry detection // *J. Anal. Toxicol.* 2011. V. 35. P. 501.
93. *Giuliani N., Saugy M., Augsburger M., Varlet V.* Blood monitoring of perfluorocarbon compounds (F-tert-butylcyclo-hexane, perfluoromethyldecalin and perfluorodecalin) by headspace–gas chromatography–tandem mass spectrometry // *Talanta.* 2015. V. 144. P. 196.
94. *Bursova M., Hložek T., Cabala R.* Simultaneous determination of methanol, ethanol and formic acid in serum and urine by headspace GC-FID // *J. Anal. Toxicol.* 2015. V. 39. P. 741.
95. *Schulz K., Schlenz K., Metasch R., Malt S., Romhild W., Drebler J.* Determination of anethole in serum samples by headspace solid-phase microextraction–gas chromatography–mass spectrometry for congener analysis // *J. Chromatogr. A.* 2008. V. 1200. P. 235.
96. *Hoffman E.M., Curran A.M., Dulgerian N., Stockham R.A., Eckenrode B.A.* Characterization of the volatile organic compounds present in the headspace of decomposing human remains // *Forensic Sci. Int.* 2009. V. 186. P. 6.
97. *Lee J.-Y., Kim S., Lee J.-T., Choi J.-H., Lee J., Pyo H.* Rapid determination of volatile organic compounds in human whole blood using static headspace sampling with gas chromatography and mass spectrometry // *Bull. Korean Chem. Soc.* 2012. V. 33. P. 3963.
98. *Westland J.L., Dorman F.L.* Comparison of SPME and static headspace analysis of blood alcohol concentration utilizing two novel chromatographic stationary phases // *Forensic Sci. Int.* 2013. V. 231. P. e50.
99. *Boadas-Vaello P., Jover E., Llorens J., Bayona J.M.* Determination of cyanide and volatile alkyl nitriles in

- whole blood by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography with nitrogen phosphorus detection // *J. Chromatogr. B*. 2008. V. 870. P. 17.
100. *Meatherall R., Palatnick W.* Convenient headspace gas chromatographic determination of azide in blood and plasma // *J. Anal. Toxicol.* 2009. V. 33. P. 527.
101. *Serrano M., Gallego M., Silva M.* Analysis of endogenous aldehydes in human urine by static headspace gas chromatography–mass spectrometry // *J. Chromatogr. A*. 2016. V. 1437. P. 241.
102. *Ghiasvand A., Heidari N., Abdolhosseini S.* Iron oxide/silica/polypyrrole nanocomposite sorbent for the comparison study of direct-immersion and headspace solid-phase microextraction of aldehyde biomarkers in human urine // *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2018. V. 159. P. 37.
103. *Salemi A., Rasoolzadeh R., Nejad M.M., Vosough M.* Ultrasonic assisted headspace single drop microextraction and gas chromatography with nitrogen-phosphorus detector for determination of organophosphorus pesticides in soil // *Anal. Chim. Acta*. 2013. V. 769. P. 121.
104. *Ghiasvand A.R., Pirdadeh-Beiranvand M.* Cooling/heating-assisted headspace solid-phase microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from contaminated soils // *Anal. Chim. Acta*. 2015. V. 900. P. 56.
105. *Martendal E., Carasek E.* A new approach based on a combination of direct and headspace cold-fiber solid-phase microextraction modes in the same procedure for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and phthalate esters in soil samples // *J. Chromatogr. A*. 2011. V. 1218. P. 1707.
106. *Caron L., Deslauriers A., Mshvildadze V., Pichette A.* Volatile compounds in the foliage of balsam fir analyzed by static headspace gas chromatography (HS–GC): An example of the spruce budworm defoliation effect in the boreal forest of Quebec, Canada // *Microchem. J.* 2013. V. 110. P. 587.
107. *Victorio C.P., da Silva Riehl C.A., Salgueiro Lage C.L.* Simultaneous distillation-extraction, hydrodistillation and static headspace methods for the analysis of volatile secondary metabolites of alpinia zerumbet (pers.) burtt et smith. from southeast Brazil // *J. Essent. Oil. Bearl. Pl.* 2009. V. 12. P. 137.
108. *Zhang H., Shi Y., Wei S., Wang Y., Zhang H.* Ultrasonic nebulization extraction coupled with headspace single-drop microextraction of volatile and semivolatile compounds from the seed of *Cuminum cyminum* L. // *Talanta*. 2011. V. 85. P. 1081.
109. *Gholivand M.B., Rahimi-Nasrabadi M., Chalabi H.* Determination of essential oil components of star anise (*illicium verum*) using simultaneous hydrodistillation–static headspace liquid-phase microextraction–gas chromatography mass spectrometry // *Anal. Lett.* 2009. V. 42. P. 1382.
110. *Cheng C., Liu S., Mueller B.J., Yan Z.* A generic static headspace gas chromatography method for determination of residual solvents in drug substance // *J. Chromatogr. A*. 2010. V. 1217. P. 6413.
111. *Wang M., Fang S., Liang X.* Natural deep eutectic solvents as eco-friendly and sustainable dilution medium for the determination of residual organic solvents in pharmaceuticals with static headspace–gas chromatography // *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2018. V. 158. P. 262.
112. *Sitaramaraju Y., Van Hul A., Wolfs K., Van Schepdael A., Hoogmartens J., Adams E.* Static headspace gas chromatography of (semi-)volatile drugs in pharmaceuticals for topical use // *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2008. V. 47. P. 834.
113. *Liu H., Tang Q., Markovich R.J., Rustum A.M.* A general static-headspace gas chromatographic method for determination of residual benzene in oral liquid pharmaceutical products // *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2011. V. 54. P. 417.
114. *Huzar E., Wodicka A.* Determination of ethanol content in medicated syrups by static headspace gas chromatography // *Acta Pol. Pharm.* 2013. V. 70. P. 41.
115. *Teglia C.M., Montemurro M., De Zan M.M., Cámara M.S.* Multiple responses optimization in the development of a headspace gas chromatography method for the determination of residual solvents in pharmaceuticals // *J. Pharm. Anal.* 2015. V. 5. P. 296.
116. *Ho T.D., Yehl P.M., Chetwyn N.P., Wang J., Anderson J.L., Zhong Q.* Determination of trace level genotoxic impurities in small molecule drug substances using conventional headspace gas chromatography with contemporary ionic liquid diluents and electron capture detection // *J. Chromatogr. A*. 2014. V. 1361. P. 217.
117. *Tian J., Rustum A.* Development and validation of a fast static headspace GC method for determination of residual solvents in permethrin // *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2016. V. 128. P. 408.
118. *D'Autry W., Zheng C., Wolfs K., Yarramraju S., Hoogmartens J., Van Schepdael A., Adams E.* Mixed aqueous solutions as dilution media in the determination of residual solvents by static headspace gas chromatography // *J. Sep. Sci.* 2011. V. 34. P. 1299.
119. *Perez Pavon J.L., Casas Ferreira A.M., Laespada M.E.F., Cordero B.M.* In situ derivatization reaction and determination of ibuprofen in water samples using headspace generation-programmed temperature vaporization–gas chromatography–mass spectrometry // *J. Chromatogr. A*. 2009. V. 1216. P. 6728.
120. *Sun M., Bai L., Liu D.Q.* A generic approach for the determination of trace hydrazine in drug substances using in situ derivatization–headspace GC–MS // *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2009. V. 49. P. 529.
121. *Alzaga R., Ryan R.W., Taylor-Worth K., Lipczynski A.M., Szucs R., Sandra P.* A generic approach for the determination of residues of alkylating agents in active pharmaceutical ingredients by in situ derivatization–headspace–gas chromatography–mass spectrometry // *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2007. V. 45. P. 472.
122. *David F., Jacq K., Sandra P., Baker A., Klee M.S.* Analysis of potential genotoxic impurities in pharmaceuticals by two-dimensional gas chromatography with Deans switching and independent column temperature control using a low-thermal-mass oven module // *Anal. Bioanal. Chem.* 2010. V. 396. P. 1291.

123. *Heydari R.* Residual solvents determination in pharmaceuticals by static headspace-gas chromatography and headspace liquid-phase microextraction gas chromatography // *Anal. Lett.* 2012. V. 45. P. 1875.
124. *Güler Z., Karaca F., Yetisir H.* Volatile compounds and sensory properties in various melons, which were chosen from different species and different locations, grown in Turkey // *Int. J. Food Prop.* 2013. V. 16. P. 168.
125. *Zhang C.-Y., Zhang Q., Zhong C.-H., Guo M.-Q.* Analysis of volatile compounds responsible for kiwifruit aroma by desiccated headspace gas chromatography-mass spectrometry // *J. Chromatogr. A.* 2016. V. 1440. P. 255.
126. *Carrillo-Carrion C., Cardenas S., Valcarcel M.* Vanguard/rearguard strategy for the evaluation of the degradation of yoghurt samples based on the direct analysis of the volatiles profile through headspace-gas chromatography-mass spectrometry // *J. Chromatogr. A.* 2007. V. 1141. P. 98.
127. *Silva P.L.M., Lima L.S., Caetano I.K., Torres Y.R.* Comparative analysis of the volatile composition of honeys from Brazilian stingless bees by static headspace GC-MS // *Food Res. Int.* 2017. V. 102. P. 536.
128. *Huimin L., Hongjun L., Xiuhua L., Bing C.* Analysis of volatile flavor compounds in top fermented wheat beer by headspace sampling-gas chromatography // *Int. J. Agric. Biol. Eng.* 2012. V. 5. P. 67.
129. *Rodrigues C., Portugal F.C.M., Nogueira J.M.F.* Static headspace analysis using polyurethane phases – Application to roasted coffee volatiles characterization // *Talanta.* 2012. V. 89. P. 521.
130. *Ubeda C., Callejón R.M., Hidalgo C., Torija M.J., Mas A., Troncoso A.M., Morales M.L.* Determination of major volatile compounds during the production of fruit vinegars by static headspace gas chromatography-mass spectrometry method // *Food Res. Int.* 2011. V. 44. P. 259.
131. *Mandic A.I., Sedej I.J., Sakac M.B., Misan A.C.* Static headspace gas chromatographic method for aldehyde determination in crackers // *Food Anal. Methods.* 2013. V. 6. P. 61.
132. *Nikfardjam M.P., Maier D.* Development of a headspace trap HRGC/MS method for the assessment of the relevance of certain aroma compounds on the sensorial characteristics of commercial apple juice // *Food Chem.* 2011. V. 126. P. 1926.
133. *Zhao J., Boatright W. L.* Static headspace analysis of odorants in commercial rice proteins // *Food Chem.* 2017. V. 221. P. 345.
134. *Cardador M.J., Gallego M.* Static headspace-gas chromatography-mass spectrometry for the simultaneous determination of trihalomethanes and haloacetic acids in canned vegetables // *J. Chromatogr. A.* 2016. V. 1454. P. 9.
135. *Cardador M.J., Gallego M.* Simultaneous determination of 14 disinfection by-products in meat products using microwave-assisted extraction and static headspace coupled to gas chromatography-mass spectrometry // *J. Chromatogr. A.* 2017. V. 1509. P. 9.
136. *Hashemi M., Habibi A., Jahanshahi N.* Determination of cyclamate in artificial sweeteners and beverages using headspace single-drop microextraction and gas chromatography flame-ionisation detection // *Food Chem.* 2011. V. 124. P. 1258.
137. *Costa R., Tedone L., De Grazia S., Dugo P., Mondello L.* Multiple headspace-solid-phase microextraction: An application to quantification of mushroom volatiles // *Anal. Chim. Acta.* 2013. V. 770. P. 1.
138. *Jain A., Reddy-Noone K., Pillai A.K.K.V., Verma K.K.* Conversion to isothiocyanates via dithiocarbamates for the determination of aromatic primary amines by headspace-solid phase microextraction and gas chromatography // *Anal. Chim. Acta.* 2013. V. 801. P. 48.
139. *Ligor M., Buszewski B.* The comparison of solid phase microextraction-GC and static headspace-GC for determination of solvent residues in vegetable oils // *J. Sep. Sci.* 2008. V. 31. P. 364.
140. *Pérez-Pavón. J.L., del Nogal Sánchez M., Fernández Laespada M.E., Moreno Cordero B.* Determination of filbertone in spiked olive oil samples using headspace-programmed temperature vaporization-gas chromatography-mass spectrometry // *Anal. Bioanal. Chem.* 2009. V. 394. P. 1463.
141. *Son H.-H., Bae S., Lee D.-S.* New needle packed with polydimethylsiloxane having a micro-bore tunnel for headspace in-needle microextraction of aroma components of citrus oils // *Anal. Chim. Acta.* 2012. V. 751. P. 86.
142. *Cabaleiro N., del la Calle I., Bendicho C., Lavilla I.* Coumarins as turn on/off fluorescent probes for detection of residual acetone in cosmetics following headspace single-drop microextraction // *Talanta.* 2014. V. 129. P. 113.
143. *Хабаров В.Б.* Определение формальдегида, метанола и метилала в фанере, шпоне, и карбамидоформальдегидной смоле методом газовой хроматографии с помощью нового устройства для парофазного анализа // *Аналитика и контроль.* 2017. Т. 13. № 2. С. 196.
144. *Хабаров В.Б., Панина Л.И., Чумичева О.А.* Полифенилхиноксалин для концентрирования и газохроматографического определения низкомолекулярных органических соединений в полиакрилонитрильном волокне методом парофазного анализа // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2014. Т. 14. № 2. С. 141.
145. *Van Boxtel N., Wolfs K., Guillén Palacín M., Van Schepdael A., Adams E.* Headspace gas chromatography based methodology for the analysis of aromatic substituted quaternary ammonium salts // *J. Chromatogr. A.* 2016. V. 1476. P. 105.
146. *Liu W.-L., Hwang B.-H., Li Z.-G., Jen J.-F., Lee M.-R.* Headspace solid phase microextraction in-situ supercritical fluid extraction coupled to gas chromatography-tandem mass spectrometry for simultaneous determination of perfluorocarboxylic acids in sediments // *J. Chromatogr. A.* 2011. V. 1218. P. 7857.
147. *Mochalski P., Sponring A., King J., Unterkofler K., Troppmair J., Amann A.* Release and uptake of volatile organic compounds by human hepatocellular carcinoma cells (hepg2) in vitro // *Cancer Cell Int.* 2013. V. 13. P. 72.