

Определение полуволетучих органических соединений с помощью газовой хроматографии — масс-спектрометрии с пористым порошковым лайнером Agilent

Автор

Angela Smith Henry (Анджела Смит Генри), PhD
Agilent Technologies, Inc.

Аннотация

Газовая хроматография — масс-спектрометрия (ГХ-МС) — это незаменимый метод определения полуволетучих органических соединений в объектах окружающей среды. Некоторые объекты окружающей среды, такие как почвы или образцы сточных вод, имеют в своем составе множество нелетучих соединений. Поэтому в зависимости от сложности матрицы, для того чтобы обеспечить продолжительный срок службы и минимальное время простоя системы ГХ-МС, очень важно выбрать правильный лайнер. Порошковые пористые лайнеры Agilent увеличивают срок службы системы ГХ-МС до техобслуживания испарителя и гарантируют высокую воспроизводимость.

Введение

ГХ-МС считается лучшим методом для определения полуволетучих органических соединений.¹ Государственными регулирующими органами определены методики и критерии пригодности системы для выявления считающихся загрязнителями полуволетучих органических соединений в промышленных образцах и объектах окружающей среды. Например, методика 8270 (варианты 8270D и 8270E) Агентства по защите окружающей среды США (EPA) включает в себя список более 200 соединений, которые могут быть определены методом ГХ-МС в экстрактах твердых отходов, почвы, воздуха и воды.^{2,3} Методика 8270 определяет полуволетучие органические соединения различных химических классов, таких как кислоты, основания, нейтральные соединения и полициклические ароматические углеводороды, а также указывает требования к системе количественного определения полуволетучих органических соединений.

Лайнер испарителя — важная расходная деталь испарителя ГХ-МС. Чистота и инертность системы ГХ-МС начинаются с испарителя, в частности с его лайнера. Деактивированные лайнеры — это хороший задел для предотвращения разложения определяемых соединений в испарителе. Лайнеры с деактивированной забивкой обладают увеличенной площадью поверхности, что улучшает испарение и образует барьер, защищающий колонку ГХ и ионизатор МС от сложных нелетучих матриц, например почвы. Чаще всего лайнеры забиваются стекловолокном. Однако в течение срока службы лайнера стекловолокно может привести к появлению в нем активных участков, на что указывает снижение интенсивности пиков или разложение активных соединений, таких как 4,4'-ДДТ. Лайнеры со спеченной фриттой обеспечивают ту же поверхность испарения и степень защиты от нелетучих компонентов сложных матриц, что и лайнеры со стекловолокном, однако при этом не страдают от потенциального снижения интенсивности пиков из-за разрушения стекловолокна.

Данные методические рекомендации демонстрируют увеличенный срок службы лайнеров со спеченной фриттой и высокую воспроизводимость результатов анализа при замене лайнера. Это позволяет использовать одну и ту же калибровочную кривую на протяжении срока службы нескольких лайнеров и после нескольких подрезаний колонки.

Экспериментальная часть

Для получения репрезентативной смеси кислых, основных и нейтральных соединений, включающей в себя вещества различных химических классов — от нитрофенолов до ПАУ, был выбран набор коммерчески доступных стандартов, содержащий 97 целевых соединений. Для контроля полноты извлечения и для калибровки применялся внутренний стандарт, содержащий смесь шести дейтерированных ПАУ. Для получения рабочего стандарта с концентрацией 200 мкг/мл стандарты смешивались и разбавлялись дихлорметаном. Рабочий стандарт затем разбавлялся для получения калибровочных стандартов определяемых и суррогатных соединений с концентрациями 0,1; 0,2; 0,5; 0,8; 1; 2; 5; 10; 20; 35; 50; 75 и 100 мкг/мл. К каждому калибровочному стандарту добавлялся внутренний стандарт до концентрации 40 мкг/мл. В Таблице 1 перечислены соединения, включенные в исследование. Номера соединений в табл. 1 были присвоены в соответствии с порядком времени удерживания определяемых и суррогатных соединений с внутренними стандартами, перечисленными в конце таблицы не в порядке времени удерживания. Номера использовались для уменьшения сложности графиков. Для калибровки и настройки МС использовался настроечный стандарт, содержащий смесь бензидина, пентахлорфенола, 4,4'-дифенилтрихлорэтана (4,4'-ДДТ) и декафтортрифенилфосфина (ДФТФФ) в концентрациях 25 мкг/мл. Дихлорметановый экстракт сложной смеси почв для анализа по методике 8270, представляющий собой типичную для многих лабораторий матрицу, был предоставлен компанией ESC Lab Sciences.

Таблица 1. Определяемые соединения, суррогаты и внутренние стандарты

№	Соединение	№	Соединение	№	Соединение
1	N-нитрозодиметиламин	40	2,4,6-Трихлорфенол	80	<i>l</i> -терфенил-d14 (суррогат)
2	2-Пиколин	41	2,4,5-Трихлорфенол	81	<i>l</i> -диметиламиноазобензол
3	Метилвый эфир метансульфоикислоты	42	2-Фторбифенол (суррогат)	82	Бензилбутилфталат
4	2-Фторфенол (суррогат)	43	1-Хлорнафталин	83	3,3'-Дихлорбензидин
5	Этиловый эфир метансульфоикислоты	44	2-Хлорнафталин	84	Бензо[а]антрацен
6	Фенол-d ₅ (суррогат)	45	О-нитроанилин	85	Хризен
7	Фенол	46	Диметилфталат	86	Бис(2-этилгексил)фталат
8	Анилин	47	2,6-Динитротолуол	87	Ди- <i>n</i> -октилфталат
9	Бис-(2-хлорэтиловый) эфир	48	Аценафтилен	88	Бензо[б]флуорантен
10	2-Хлорфенол	49	<i>m</i> -нитроанилин	89	7,12-Диметилбенз[а]антрацен
11	1,3-Дихлорбензол	50	Аценафтен	90	Бензо[к]флуорантен
12	1,4-Дихлорбензол	51	2,4-Динитрофенол	91	Бензо(а)пирен
13	Бензиловый спирт	52	4-Нитрофенол	92	3-Метилхолантрен
14	1,2-Дихлорбензол	53	Пентахлорбензол	93	Дибенз[а,а]акридин
15	2-Метилфенол (о-крезол)	54	2,4-Динитротолуол	94	Индено[1,2,3-с,д]пирен
16	Бис(2-хлор-1-метилэтиловый) эфир	55	Дибензофуран	95	Дибенз(а,н)антрацен
17	Ацетофенон	56	1-Нафталинамин	96	Бензо[ghi]перилен
18	<i>l</i> -крезол	57	2,3,4,6-Тетрахлорфенол	97	1,4-Дихлорбензол-d ₄ (внутренний стандарт)
19	N-нитрозоди- <i>n</i> -пропиламин	58	2-Нафталинамин	98	Нафталин-d ₈ (внутренний стандарт)
20	Гексахлорэтан	59	Диэтилфталат	99	Аценафталин-d ₁₀ (внутренний стандарт)
21	Нитробензол-D ₅ (суррогат)	60	Флуорен	100	Фенантрен-d ₁₀ (внутренний стандарт)
22	Нитробензол	61	4-Хлорфенилфениловый эфир	101	Хризен-d ₁₂ (внутренний стандарт)
23	1-Нитрозопиперидин	62	<i>l</i> -нитроанилин	102	Перилен-d ₁₂ (внутренний стандарт)
24	Изофорон	63	2-Метил-4,6-динитрофенол		
25	2-Нитрофенол	64	Дифениламин		
26	2,4-Диметилфенол	65	Азобензол		
27	Бис(2-хлорэтокси)метан	66	2,4,6-Трибромфенол (суррогат)		
28	Бензойная кислота	67	Фенацетин		
29	2,4-Дихлорфенол	68	4-Бромфенилфениловый эфир		
30	1,2,4-Трихлорбензол	69	Гексахлорбензол		
31	Нафталин	70	Пентахлорфенол		
32	2,6-Дихлорфенол	71	4-Аминобифенил		
33	<i>m</i> -хлоранилин	72	Пентахлорнитробензол		
34	Гексахлорбутадиеи	73	Пронамид		
35	N-нитрозобутиламин	74	Фенантрен		
36	4-Хлор-3-метилфенол	75	Антрацен		
37	2-Метилнафталин	76	Дибутилфталат		
38	Гексахлорциклопентадиеи	77	Флуорантен		
39	1,2,4,5-Тетрахлорбензол	78	Бензидин		
		79	Пирен		

Инструментальные методики

В работе применялся ГХ Agilent 7890B с колонкой DB-8270D Ultra Inert длиной 30 м и одним трактом для подключения к инертному ионизатору ЭУ масс-спектрометра. В предыдущей работе, посвященной методике EPA 8270, изучалась эффективность вытягивающей линзы диаметром 9 мм.⁴ На основании результатов этой работы в данном исследовании использовалась вытягивающая линза диаметром 9 мм. В Таблице 2 перечислены модули ГХ-МС и расходные материалы, использованные для работы. Параметры методик ГХ и МСД (Таблица 3) оптимизировались для того, чтобы получить анализ продолжительностью порядка 24 минут, с сохранением необходимого разрешения пар изомеров и в соответствии с рекомендациями методики EPA 8270 для параметров методики, таких как частота и диапазон сканирования. Для анализа по методике EPA 8270 применялся лайнер с фриттой и одним сужением Agilent Ultra Inert для испарителей без деления потока (Рисунок 1).

Оборудование

Таблица 2. Оборудование и расходные компоненты для ГХ и МСД

Параметр	Значение
ГХ	Система ГХ Agilent 7890
МС	ГХ-МСД Agilent 5977 с инертным источником ионизации ЭУ
Вытягивающая линза	9 мм (кат. № G3870-20449)
Шприц	Agilent Blue Line, 10 мкл, поршень с наконечником из ПТФЭ (кат. № G4513-80203)
Колонка	Agilent DB-8270D Ultra Inert, 30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм (кат. № 122-9732)
Лайнер	Agilent Ultra Inert, с одним сужением, для испарителей без деления потока, с фриттой (кат. № 5190-5112)
Септа испарителя	Agilent Advanced Green, непригорающая, 11 мм (кат. № 5183-4759, 50 шт./уп.)
Автосамплер	Автосамплер Agilent 7650A
Виалы	Виалы под навинчивающиеся колпачки Agilent A-Line, сертифицированные, янтарного стекла, 100 шт./уп. (кат. № 5190-9590)
Вкладыши для виал	Деактивированные вкладыши для виал Agilent, с 100 шт./уп. (кат. № 5181-8872)
Навинчивающиеся колпачки для виал	Навинчивающиеся колпачки Agilent, септа ПТФЭ/силикон/ПТФЭ, размер 12 мм, 500 шт./уп. (кат. № 5185-5862)

Параметры оборудования

Таблица 3. Параметры приборов ГХ и МСД

Параметр	Значение
Вводимый объем	1 мкл
Испаритель	С делением/без деления потока, 280 °С Пульсирующий без деления потока, 30 psi, до 0,6 мин Продувка 50 мл/мин с 0,6 мин Продувка септы в режиме переключения потоков 3 мл/мин
Программа термостата	40 °С (0,5 мин), 10 °С/мин до 100 °С, 25 °С/мин до 260 °С, 5 °С/мин до 280 °С, 15 °С/мин до 320 °С (2 мин)
Газ-носитель и расход	Гелий, постоянный поток с расходом 1,30 мл/мин
Температура транспортной линии	320 °С
Температура источника ионизации	300 °С
Температура квадруполя	150 °С
Сканирование	35–550 m/z
Коэффициент усиления	0,4
Порог	0
Дискретность АЦ	4



Рис. 1. Лайнер Ultra с одним сужением для испарителей без деления потока с порошковой фриттой

Результаты и их обсуждение

В соответствии с требованиями методики 8270 перед анализом (особенно если его результаты используются для регуляторной отчетности) ГХ-МС должен проходить определенные испытания для определения его пригодности для количественного определения. Для испытания системы на пригодность, т. е. для проверки инертности хроматографического тракта и настройки МСД, используется настроенный стандарт, включающий в себя ДФТФФ, 4,4'-ДДТ, пентахлорфенол и бензидин. ДФТФФ в смеси был нужен для проверки степени ионизации и обнаружения масс-спектрометра. Инертность хроматографического тракта проверялась по наличию или отсутствию разложения 4,4'-ДДТ до 4,4'-ДДЭ и 4,4'-ДДД. Бензидин и пентахлорфенол также использовались для проверки инертности системы. При этом несимметричность пика бензидаина указывала на основность, а пентахлорфенола — на кислотность тракта. Если критерии пригодности, указанные в методике 8270, не выполняются, система непригодна для анализа и нуждается в техническом обслуживании.

На Рисунке 2 показана хроматограмма настроенного стандарта с концентрацией 25 мкг/мл. В методике 8270 предполагается использование концентрации 50 мкг/мл с указанием, что для приборов с большей чувствительностью допустимы более низкие концентрации. В данной работе во избежание перегрузки колонки и нарушения симметрии пиков была выбрана концентрация 25 мкг/мл. В Таблице 4 приведены измеренные изотопные соотношения ДФТФФ вместе с соотношениями

и диапазонами методики 8270D. В методике 8270E число измеряемых ионов было уменьшено для соответствия методике EPA 525. Эти ионы перечислены в табл. 4.³ Все измеренные соотношения лежали в заданных пределах. Для оценки кислотности и основности системы с помощью пентахлорфенола и бензидаина использовался коэффициент асимметрии. Исходя из требований методики 8270D, коэффициент асимметрии, измеренный на 10% высоты пика для выделенного иона в количественном

анализе, должен составлять не более 2,0. Коэффициенты асимметрии для пентахлорфенола и бензидаина были соответственно 1,0 и 0,9, что хорошо укладывается в требования.

Инертность системы оценивалась по степени разложения 4,4'-ДДТ. Для того чтобы система считалась пригодной для анализа, суммарная площадь пиков выделенных ионов 4,4'-ДДД и 4,4'-ДДЭ не должна превышать 20% площади пика 4,4'-ДДТ. После первого включения измеренная степень разложения была 0,9%.

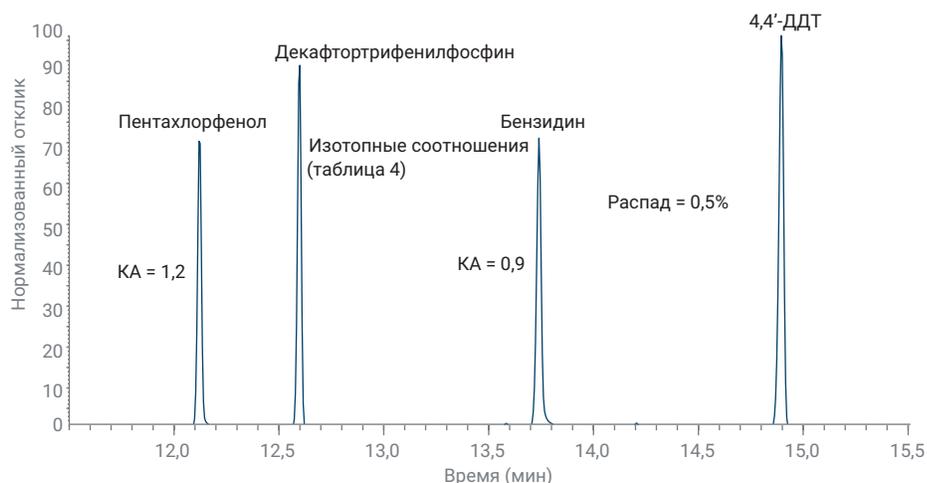


Рис. 2. Общая ионная хроматограмма настроенной смеси ДФТФФ методики 8270 на ГХ Agilent 7890 с лайнером Agilent Ultra Inert с порошковой фриттой и с МСД Agilent 5977

Таблица 4. Проверка настройки по ДФТФФ

Целевая масса	Относительно массы	Нижний предел, %	Верхний предел, %	Относительная интенсивность сигнала %	Соотв./ не соотв.
51	198	10	80	27,4	Соотв.
68	69	0	2	1,7	Соотв.
70	69	0	2	0,5	Соотв.
127	442	40	60	41,0	Соотв.
197	442	0	1	0,7	Соотв.
198	442	50	100	74,7	Соотв.
199	198	5	9	6,8	Соотв.
275	442	10	30	28,8	Соотв.
365	198	1	100	4,1	Соотв.
441	442	1	100	84,9	Соотв.
442	442	100	100	100	Соотв.
443	442	17	23	19,4	Соотв.

Кроме проверки инертности системы и настройки МСД методика 8270 требует продемонстрировать хроматографическое разрешение близких пиков парных структурных изомеров, таких как бензо(б)флуорантен и бензо(к)флуорантен. Если эти изомеры отражаются в отчете, то точка минимума между пиками двух структурных изомеров не должна быть выше 50% средней максимальной высоты пиков изомеров.

В качестве меры способности системы и параметров методики разрешать изомеры обычно выбирают бензо[б]флуорантен и бензо[к]флуорантен. Кроме них в эксперименте контролировалось разрешение близких пиков изомерных пар бенз[а]антрацена и хризена, фенантрена и антрацена, а также 1-нафталинамина и 2-нафталинамина. Рисунок 3А иллюстрирует разрешение, достигнутое для бензо(б)флуорантена и бензо(к)флуорантена. Высота точки

минимума между пиками меньше 25% средней высоты пиков, что соответствует критерию разрешения. Рисунки 3В–3Д демонстрируют разрешение других изомерных пар, все они разрешены до базовой линии или почти до базовой линии. После успешного испытания системы на пригодность можно выполнить калибровку. Рисунок 4 демонстрирует разделение определяемых соединений, суррогатов и внутренних стандартов для методики продолжительностью 24 минуты.

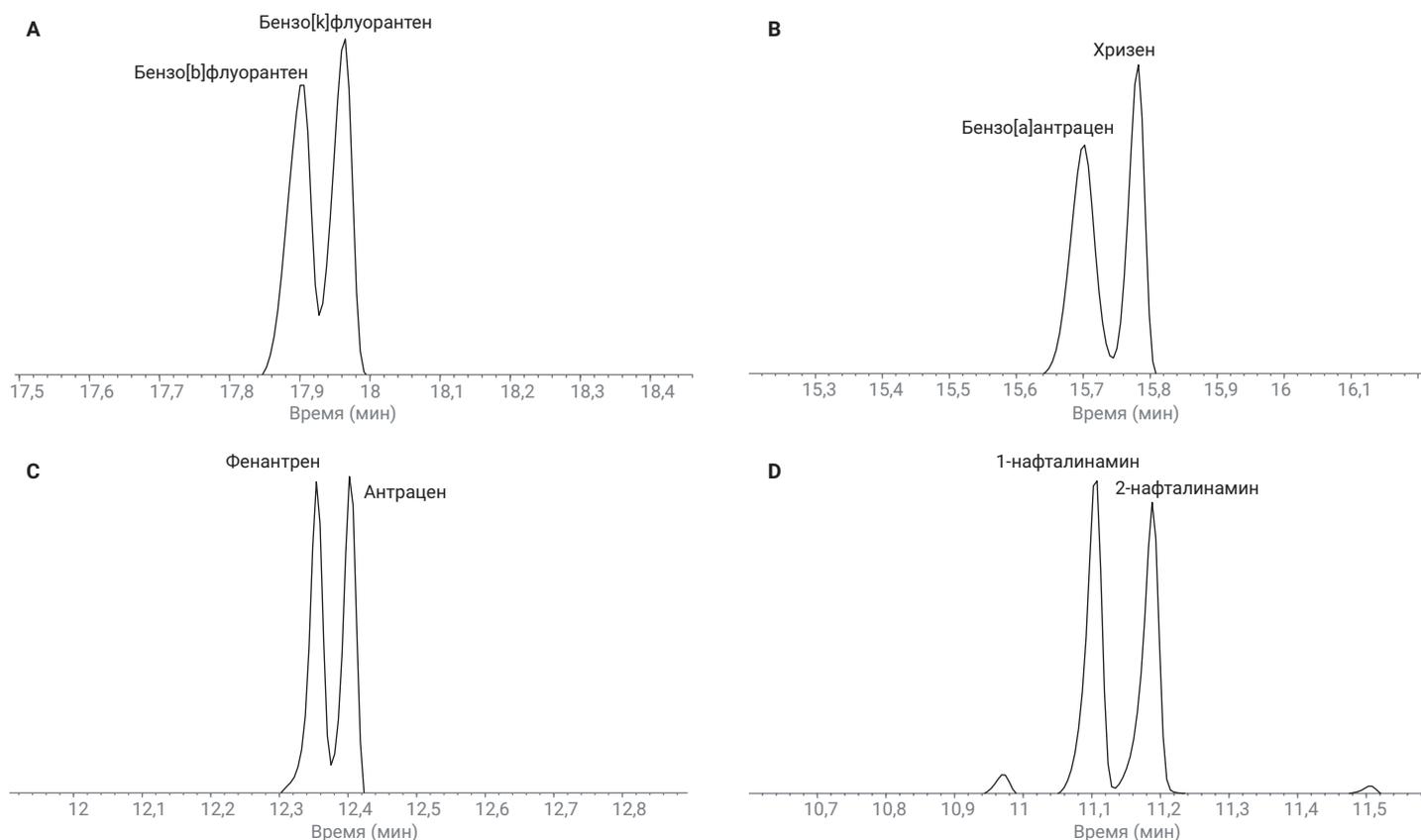


Рис. 3. Хроматограмма по выделенным ионам пар изомерных пар: (А) бензо(б)флуорантен и бензо(к)флуорантен, 252 *m/z*; (В) бенз[а]антрацен и хризен, 228 *m/z*; (С) фенантрен и антрацен, 178 *m/z*, (D) 1-нафталинамин и 2-нафталинамин, 143 *m/z*

Требования к калибровке

Калибровка — это, пожалуй, самое сложное для достижения и поддержания требование методики 8270. Список определяемых веществ включает диапазон кислых, основных и нейтральных молекул различных химических классов. На рис. 4 показана хроматограмма всей смеси. Тип и диапазон калибровки для определенного аналита зависят от чувствительности прибора ГХ-МС и природы соединения. Некоторые соединения имеют повышенную чувствительность к активности поверхностей, температуре и эффективности детектирования, поэтому для количественного определения приходится применять несколько подходящих методик калибровки. Простейшая и наиболее широко применяемая методика калибровки основана на среднем коэффициенте чувствительности. Методика требует использовать не менее пяти стандартных концентраций, а относительное стандартное отклонение (ОСО) коэффициентов чувствительности должно быть в пределах $\pm 20\%$. На Рисунке 5 показаны значения ОСО

в процентах для 93 из 97 соединений в диапазоне от 0,1 до 100 мкг/мл для 13 калибровочных концентраций. Среднее значение ОСО для 93 соединений составило 10,25%. Коэффициенты чувствительности некоторых активных или лабильных соединений зачастую зависят от концентрации, особенно это проявляется для динитрофенолов. Для этих определяемых соединений методика 8270 позволяет строить калибровочную кривую методом подгонки. Методика предусматривает, что коэффициент корреляции (R) должен быть больше 0,99, а расчетная концентрация стандарта самого низкого

уровня должна быть в пределах $\pm 20\%$ от фактической концентрации. В Таблице 5 приведены результаты калибровки для остальных четырех из 97 соединений, рассчитанные по регрессионному методу наименьших квадратов с весовым коэффициентом $1/x$. Во всех случаях, в которых диапазон калибровки выбирался таким образом, чтобы обеспечить максимальный динамический диапазон и соответствие критериям с использованием линейной модели, все указанные требования к калибровке выполнялись. Относительное отклонение можно было бы уменьшить, сузив динамический диапазон или используя калибровочную кривую более высокого порядка.

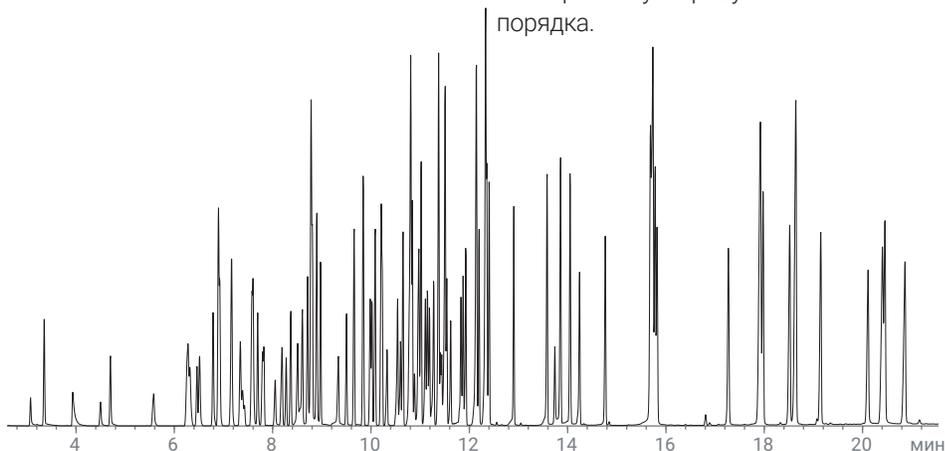


Рис. 4. Общая ионная хроматограмма, демонстрирующая разделение определяемых соединений и суррогатов (10 нг/мл для определяемых соединений и суррогатов), а также внутренних стандартов (40 нг/мл)



Рис. 5. Относительное стандартное отклонение среднего коэффициента чувствительности в процентах для калибровки в диапазоне 0,1–100 мкг/мл. Предельное значение ОСО коэффициента чувствительности согласно методике 8270Е обозначено красной пунктирной линией. Подробные данные о коэффициентах чувствительности можно найти в приложении

Изучение матрицы и воспроизводимости пористого порошкового лайнера

Чтобы оценить срок службы, выполнялось несколько повторяющихся циклов вводов матрицы и проверок пригодности системы. Как правило, лаборатории, которые занимаются исследованием объектов окружающей среды, выполняют текущее обслуживание, такое как замена лайнера и подрезка колонки, через регулярные интервалы, для того чтобы избежать загрязнения колонки и ионизатора и тем самым не нарушить пригодность системы и калибровки. В данном исследовании пробы матрицы вводились до тех пор, пока пригодность системы или калибровка не переставали соответствовать требованиям, после чего выполнялось обслуживание (например, замена лайнера), для того чтобы вернуть системе приемлемые характеристики.

В исследовании проверка пригодности системы выполнялась через каждые 10 анализов матрицы и состояла из следующих трех измерений, связанных с требованиями методики 8270E.

- **Пригодность системы.** Правильные соотношения настройки по ДФТФФ, коэффициенты асимметрии для пиков бензидина и пентахлорфенола менее 2,0 и степень разложения 4,4'-ДДТ менее 20%.
- **Пригодность калибровочной кривой.** Отклонение калибровки в средней точке диапазона в пределах $\pm 20\%$ для более чем 10% определяемых соединений.
- **Пригодность внутреннего стандарта.** Площадь пика внутреннего стандарта дрейфует не более чем в 2 раза.

До первого цикла анализов матрицы система и пористый лайнер проверялись на пригодность, как описано в предыдущем разделе,

Таблица 5. Результаты калибровки с использованием регрессионного метода взвешенных наименьших квадратов

№ соединения	Соединение	R ²	Диапазон калибровки (мкг/мл)	Разность в процентах для стандарта с самым низким уровнем концентрации (требуемое значение $\pm 30\%$)
27	Бензойная кислота	0,9983	От 0,5 до 100	20,0
51	2,4-Динитрофенол	0,9989	От 0,5 до 100	8,0
52	4-Нитрофенол	0,9958	От 0,2 до 100	-5,0
63	2-Метил-4,6-динитрофенол	0,9964	От 0,5 до 100	-14,0

и калибровались по соединениям из табл. 1 с использованием параметров методики 8270D, перечисленных в табл. 2.

Результаты исследования

Результаты проверок пригодности системы

В ходе работы было протестировано 10 лайнеров и было выполнено в сумме 260 анализов матрицы и 370 анализов в целом, включая холостые пробы растворителя и проверки пригодности. Проверки пригодности системы и калибровочной кривой выполнялись последовательно до начала анализов матрицы. Кроме того, эти проверки выполнялись после каждых 10 анализов матрицы. Всего для повышения эффективности в последовательности выполнялось 20 анализов матрицы. После каждой последовательности 20 анализов матрицы оценивались результаты проверок пригодности системы и калибровки. Если система проходила эти проверки, выполнялась следующая последовательность из 20 анализов матрицы, и так до тех пор, пока система не переставала проходить одну из проверок — пригодности или правильности калибровки. Если степень разложения ДДТ превышала 20%, заменялись лайнер и септа, а испаритель и поворотная головка быстро протирались пропитанными дихлорметаном тампонами. После этого система снова проверялась на пригодность и на правильность калибровки. После

каждой замены лайнера степень разложения падала ниже 20% до среднего значения 0,9%. Наивысшая начальная степень разложения была 1,7%, наименьшая — 0,4%. В среднем выполнялось 23 анализа матрицы до тех пор, пока степень разложения ДДТ не достигала или не превосходила предел в 20%. Скорее всего, причиной разложения 4,4'-ДДТ было накопление в лайнере твердых отложений, так как замена лайнера снижала степень разложения до значений намного ниже предела в 20% (Рисунок 6). На этом же графике отмечены моменты подрезки колонки, которые в основном выполнялись после трех замен лайнера.

Для контроля коэффициентов асимметрии в пробы для контроля качества входили пентахлорфенол и бензидин. На Рисунке 7 приведены коэффициенты асимметрии для пиков пентахлорфенола и бензидина, измеренные сразу после замены лайнера и после каждой серии из десяти анализов матрицы. В интервале между пятидесятым и восьмидесятым анализами матрицы коэффициент асимметрии пика бензидина вырос с 1,1 до 1,6 и приблизился к предельному значению 2,0. После подрезки колонки и замены лайнера новым коэффициент асимметрии вернулся к значению 1,0. Затем колонка была подрезана — после того, как коэффициент асимметрии пика пентахлорфенола вырос в интервале между анализами матрицы № 220 и 240. После подрезки колонки и замены лайнера коэффициент асимметрии упал до 0,8. В среднем коэффициент асимметрии для пика пентахлорфенола был 1,06, бензидина — 0,94.

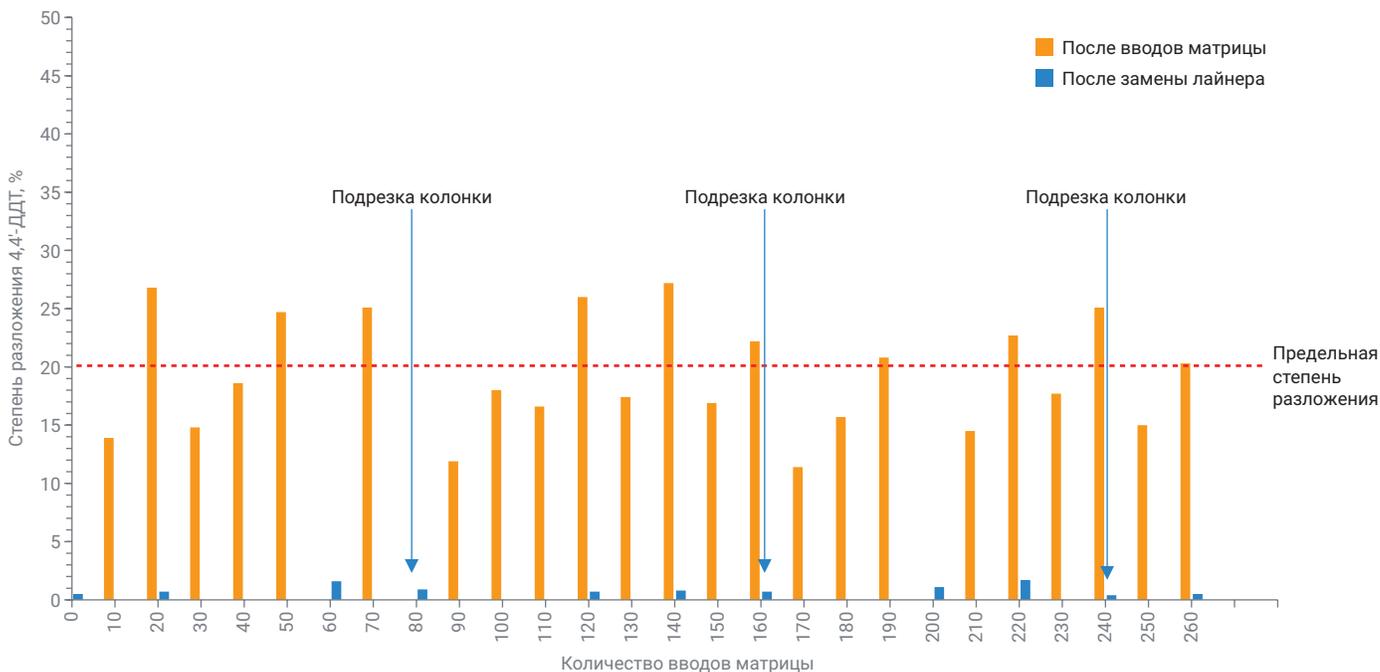


Рис. 6. Разложение и степень извлечения 4,4'-ДДТ после замены лайнера (синяя линия) и после ввода матрицы (оранжевая линия). Предельная степень разложения согласно методике 8270Е обозначена красной пунктирной линией. Моменты подрезки колонки обозначены стрелками над анализами с соответствующим номером

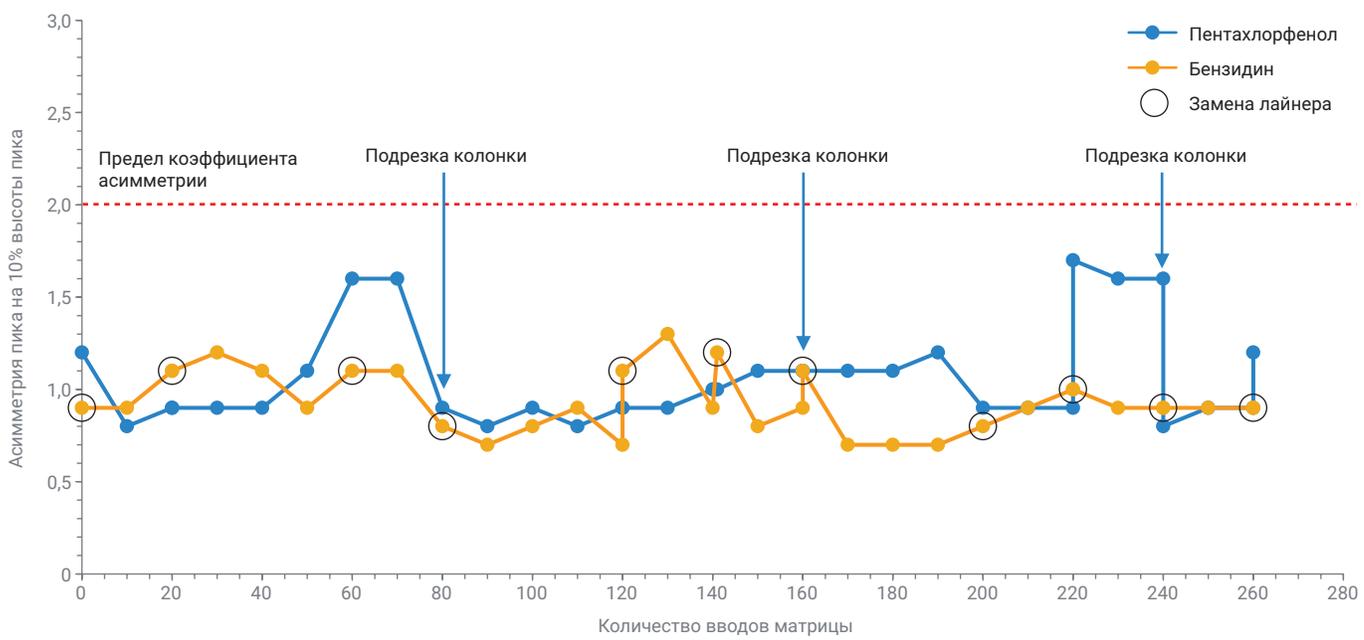


Рис. 7. Измерения коэффициента асимметрии после замены лайнера для пентахлорфенола (голубая линия) и бензидина (оранжевая линия). Предельное значение коэффициента асимметрии согласно методике 8270Е обозначено красной пунктирной линией. Чтобы упростить отслеживание момента замены лайнера относительно номера анализа матрицы, этот момент обозначен черным пустым кружком на графике коэффициента асимметрии пентахлорфенола. Моменты подрезки колонки обозначены стрелками над анализами с соответствующим номером

Результаты проверки пригодности калибровочной кривой

Согласно требованиям методики 8270 калибровочную кривую следует проверять через каждые 12 часов, анализируя стандарт с концентрацией, попадающей в середину калибровочной кривой. Расчетная концентрация для правильной калибровочной кривой должна находиться в пределах $\pm 20\%$ от фактической концентрации. Если калибровка неверна для более чем 20% соединений, система считается непригодной для выполнения анализа и ее необходимо привести в соответствие с требованиями методики. В данном исследовании предел пригодности калибровочной кривой был снижен до 10% из 96 определяемых соединений и суррогатов, т. е. калибровка может отклоняться более чем на $\pm 20\%$ не более чем для 9 соединений. На Рисунке 8 показаны результаты

успешных проверок пригодности калибровки, в которых предел пригодности не был достигнут до того анализа или для того же анализа, для которого предел степень разложения ДДТ превысил разрешенный предел. Для лайнера № 2 после 30 анализов матрицы за пределы требований методики вышло 9 соединений, что было близко к предельному значению, принятому для данного исследования. В Таблице 3 в приложении перечислены соединения, которые не укладывались в требования к пригодности калибровочной кривой после замены лайнера и на момент, когда каждый лайнер достигал или превосходил предел степени разложения ДДТ в 20%. После каждой замены лайнера количество соединений, не прошедших калибровку, либо падало, либо оставалось ниже предельного для данного исследования значения

10%. Обратите внимание на то, что в большинстве случаев замена лайнера уменьшает число соединений, не проходящих калибровку, за исключением замены лайнера после более чем 200 анализов матрицы. Для этих последних лайнеров и анализов матрицы число соединений, не прошедших калибровку, все равно было ниже предельного для данного исследования значения 10%, однако может быть выше предыдущих значений, так как матрица успела попасть в колонку. Замена колонки уменьшила число соединений, не проходящих калибровку, до двух — 4-аминобифенила и бензидина. Оба соединения показали повышенный по сравнению с исходной калибровкой отклик, указывая на то, что причины погрешности калибровки связаны с колонкой, а не с хроматографическим трактом или ионизатором.

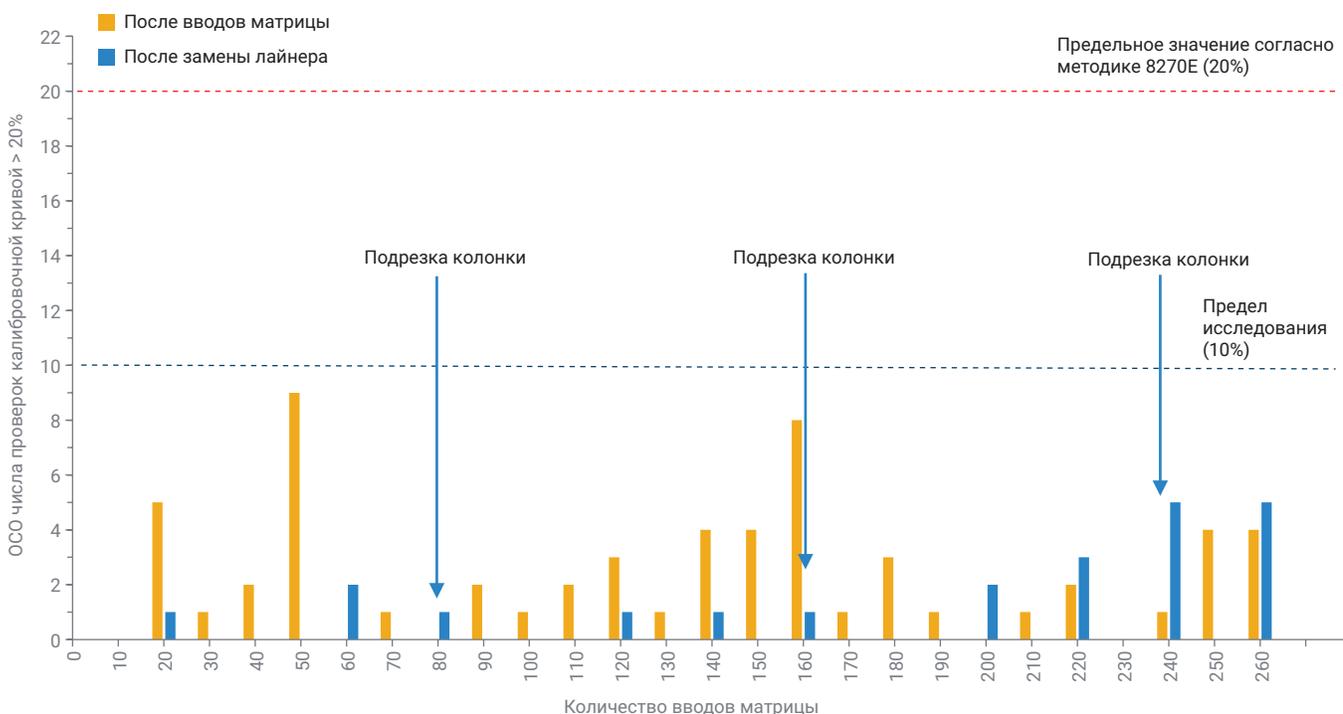


Рис. 8. Число ошибок проверки пригодности калибровки после замены лайнера (синяя линия) и после ввода матрицы (оранжевая линия). Предельное значение согласно методике 8270Е обозначено красной пунктирной линией; предельное значение, принятое для данного исследования, обозначено голубой пунктирной линией. Моменты подрезки колонки обозначены стрелками над анализами с соответствующим номером

Результаты проверки пригодности внутреннего стандарта

Методика 8270 требует, чтобы площадь пиков внутренних стандартов изменялась не более чем в два раза (от 50 до 200%) после нормализации площадей пиков. Если этот коэффициент при определении площади калибровки превышен, система считается непригодной для выполнения анализа и ее необходимо привести в соответствие с требованиями методики. Как правило, потеря чувствительности к внутреннему стандарту связана

с загрязнением ионизатора. На Рисунке 9 показана нормализованная площадь пиков внутреннего стандарта для 260 анализов. На протяжении всего исследования площадь пиков внутреннего стандарта находилась в пределах указанного диапазона. Лайнер № 2 (анализы с 20 по 50) показал равномерное увеличение нормализованной площади пиков внутреннего стандарта до 1,25 на протяжении 30 анализов матрицы, после чего степень разложения ДДТ превзошла предел в 20% (рис. 6),

а число соединений, не прошедших калибровку, достигло девяти (рис. 8 и Таблица А3 в приложении). После замены лайнера нормализованная площадь пика немного упала, но осталась в заданных для внутреннего стандарта пределах. С течением времени нормализованная площадь пика внутреннего стандарта, как и следует ожидать, демонстрирует тенденцию к падению, так как в ходе последовательных анализов матрицы почва колонка и ионизатор загрязняются.

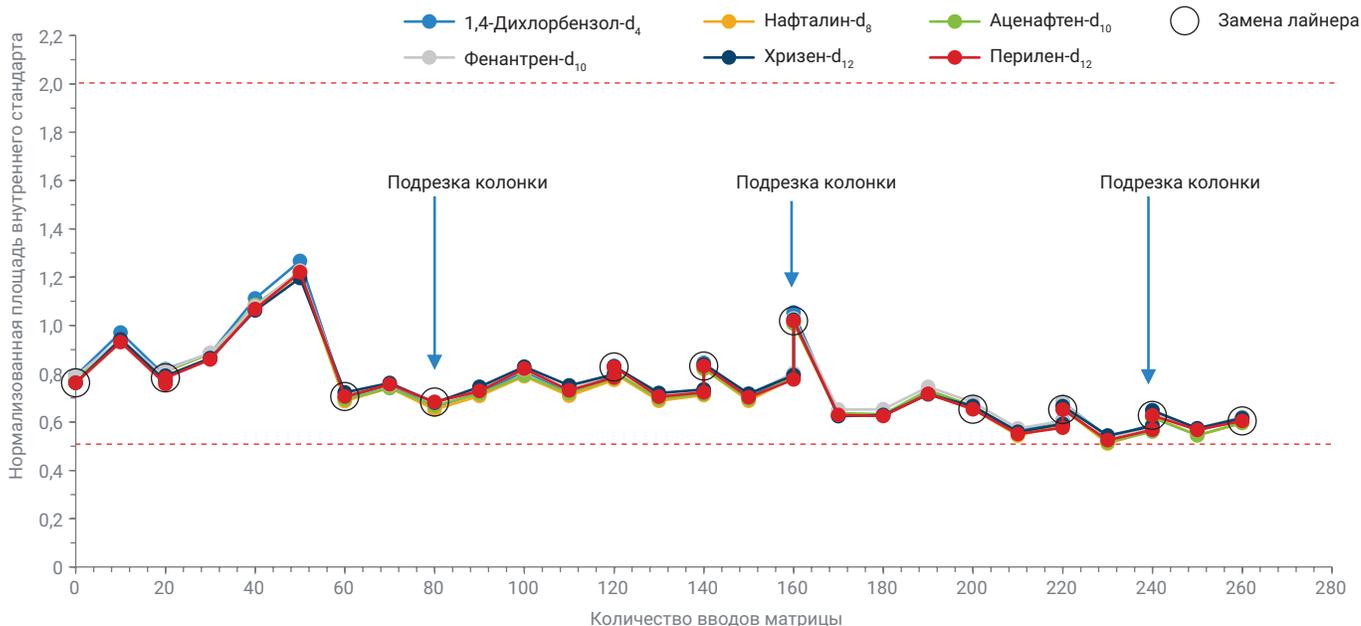


Рис. 9. Нормализованные площади пиков шести внутренних стандартов на протяжении 260 анализов. Чтобы упростить отслеживание момента замены лайнера относительно номера анализа матрицы, этот момент обозначен черным пустым кружком на графике нормализованной площади пика внутреннего стандарта. Моменты подрезки колонки обозначены стрелками над анализами с соответствующим номером

Выводы

Данное исследование продемонстрировало пригодность пористого лайнера с одним сужением для испарителей без деления потока Agilent Ultra Inert для определения полуволучих органических соединений. Лайнер с легкостью соответствует требованиям методики EPA 8270E. Кроме того, повторяющиеся анализы экстракта почвы продемонстрировали устойчивость пористого лайнера к сложным матрицам, так как такой лайнер хорошо задерживает компоненты матрицы. Также порошковый пористый лайнер снижает риск образования новых активных участков из-за разрушения или движения стекловолкна под действием изменения давления испарителя. Порошковый пористый лайнер также продемонстрировал стабильность деактивирующего покрытия Ultra Inert, которое обеспечивает низкую (менее 1% в среднем) степень разложения 4,4'-ДДТ после замены лайнера и способность использовать одну и ту же калибровочную кривую на протяжении более десяти замен лайнера.

Литература

1. Padilla-Sánchez, J. A.; Plaza-Bolaños, P.; Frenich, A. G. Applications and Strategies based on Gas Chromatograph-Low-Resolution Mass Spectrometry (GC-LRMS) for the Determination of Residues and Organic Contaminants in Environmental Samples. In *Comprehensive Analytical Chemistry*; Cappiello, A.; Palma, P., Eds.; Advanced Techniques in Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS-MS and GC-TOF-MS) for Environmental Chemistry, Volume 61; Ferrer, I.; Thurman, E., Eds; Elsevier, Oxford, 2013, 181–199.
2. Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS); Method 8270D; *United States Environmental Protection Agency*, Revision 4, February **2007**.
3. Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS); Method 8270E; *United States Environmental Protection Agency*, Revision 4, June **2018**.
4. Analysis of Semivolatile Organic Compounds Using the Agilent Intuvo 9000 Gas Chromatograph, *Agilent Technologies*, № публикации 5991-7256EN, **2016**.

Приложение А

Приложение. Таблица А1. Значения времен удерживания, коэффициенты отклика, средний коэффициент отклика и ОСО в процентах, для определяемых соединений в диапазоне концентраций 0,1–100 мкг/мл.

№	Соединение	ВУ (мин)	Концентрация (мкг/мл)													Среднее значение	ОСО, %
			1 (0,1)	2 (0,2)	3 (0,5)	4 (0,8)	5 (1,0)	6 (2,0)	7 (5,0)	8 (10,0)	9 (20,0)	10 (35,0)	11 (50,0)	12 (75,0)	13 (100,0)		
1	Н-нитрозодиметиламин	3,079	0,346	0,317	0,345	0,376	0,359	0,403	0,341	0,375	0,347	0,361	0,336	0,323	0,311	0,349	7,41
2	2-Пиколин	3,940	0,601	0,550	0,631	0,677	0,658	0,739	0,608	0,693	0,667	0,696	0,647	0,627	0,585	0,645	8,01
3	Метилловый эфир метансульфокислоты	4,486	0,364	0,287	0,328	0,347	0,340	0,366	0,351	0,361	0,301	0,309	0,289	0,277	0,268	0,322	10,93
4	2-Фторфенол (суррогат)	4,684	0,587	0,576	0,662	0,716	0,688	0,791	0,650	0,702	0,717	0,729	0,674	0,651	0,623	0,674	8,81
5	Этиловый эфир метансульфокислоты	5,556	0,628	0,514	0,570	0,583	0,596	0,612	0,596	0,612	0,514	0,528	0,488	0,473	0,455	0,551	10,64
6	Фенол-d ₅ (суррогат)	6,224	0,890	0,790	0,889	0,939	0,922	1,003	0,929	0,985	0,870	0,886	0,814	0,777	0,742	0,880	9,07
7	Фенол	6,251	1,021	0,758	0,840	0,917	0,916	0,988	1,031	1,073	0,955	0,961	0,885	0,830	0,796	0,921	10,44
8	Анилин	6,299	1,233	1,035	1,152	1,206	1,203	1,281	1,224	1,278	1,084	1,099	1,011	0,967	0,993	1,136	9,75
9	Бис-(2-хлорэтиловый) эфир	6,443	0,876	0,722	0,803	0,830	0,830	0,859	0,830	0,842	0,713	0,720	0,663	0,626	0,560	0,759	13,11
10	2-Хлорфенол	6,497	0,883	0,752	0,864	0,900	0,898	0,961	0,901	0,933	0,830	0,841	0,770	0,737	0,700	0,844	9,63
11	1,3-Дихлорбензол	6,780	1,067	0,929	0,998	1,074	1,050	1,124	1,009	1,040	0,958	0,945	0,864	0,806	0,760	0,971	11,21
12	1,4-Дихлорбензол	6,920	1,139	0,963	1,052	1,089	1,075	1,136	1,027	1,051	0,961	0,944	0,856	0,792	0,739	0,986	12,86
13	Бензиловый спирт	7,133	0,586	0,493	0,556	0,580	0,578	0,619	0,620	0,651	0,549	0,556	0,512	0,495	0,478	0,559	9,60
14	1,2-Дихлорбензол	7,160	1,108	0,913	1,001	1,045	1,033	1,082	1,000	1,026	0,909	0,890	0,808	0,751	0,708	0,944	13,46
15	2-Метилфенол (о-крезол)	7,326	0,762	0,607	0,697	0,752	0,751	0,797	0,762	0,794	0,675	0,686	0,629	0,607	0,581	0,700	10,81
16	Бис(2-хлор-1-метилэтиловый) эфир	7,380	0,528	0,409	0,475	0,501	0,489	0,513	0,494	0,523	0,442	0,446	0,409	0,391	0,350	0,459	12,24
17	Ацетофенон	7,556	1,310	1,064	1,187	1,260	1,275	1,330	1,297	1,328	1,119	1,129	1,032	0,983	0,938	1,173	11,77
18	П-крезол	7,572	1,016	0,833	0,943	1,022	1,002	1,082	1,052	1,089	0,920	0,931	0,843	0,808	0,763	0,946	11,43
19	Н-нитрозоди-н-пропиламин	7,577	0,465	0,349	0,412	0,449	0,439	0,475	0,451	0,476	0,400	0,404	0,369	0,353	0,331	0,413	12,22
20	Гексахлорэтан	7,690	0,149	0,146	0,155	0,161	0,165	0,177	0,162	0,168	0,161	0,165	0,153	0,148	0,135	0,157	6,99
21	Нитробензол-d ₅ (суррогат)	7,775	0,326	0,277	0,313	0,336	0,336	0,361	0,345	0,358	0,323	0,337	0,319	0,322	0,323	0,329	6,53
22	Нитробензол	7,802	0,325	0,278	0,305	0,332	0,330	0,356	0,335	0,345	0,312	0,325	0,305	0,309	0,311	0,321	6,31
23	1-Нитрозопиперидин	8,032	0,161	0,141	0,155	0,171	0,171	0,185	0,175	0,186	0,167	0,175	0,166	0,169	0,171	0,169	7,03
24	Изофорон	8,166	0,573	0,485	0,551	0,589	0,590	0,633	0,611	0,635	0,570	0,597	0,566	0,567	0,573	0,580	6,63
25	2-Нитрофенол	8,267	0,192	0,159	0,188	0,198	0,202	0,221	0,218	0,227	0,203	0,216	0,205	0,213	0,211	0,204	8,66
26	2,4-Диметилфенол	8,358	0,344	0,282	0,317	0,334	0,334	0,346	0,336	0,351	0,327	0,341	0,321	0,320	0,323	0,329	5,38
27	Бис-(2-хлорэтокси)метан	8,497	0,405	0,347	0,385	0,410	0,410	0,429	0,424	0,430	0,386	0,401	0,382	0,379	0,382	0,398	6,00
28	Бензойная кислота	8,551	Линейная регрессия														
29	2,4-Дихлорфенол	8,594	0,310	0,261	0,296	0,321	0,327	0,350	0,344	0,358	0,323	0,334	0,312	0,310	0,307	0,319	7,93
30	1,2,4-Трихлорбензол	8,706	0,414	0,356	0,383	0,397	0,399	0,415	0,398	0,404	0,361	0,369	0,343	0,331	0,328	0,377	8,17
31	Нафталин	8,802	1,251	1,054	1,138	1,176	1,177	1,240	1,155	1,169	1,035	1,048	0,964	0,931	0,907	1,096	10,42
32	2,6-Дихлорфенол	8,888	0,329	0,280	0,315	0,325	0,329	0,354	0,338	0,344	0,308	0,316	0,294	0,288	0,281	0,316	7,66
33	М-хлоранилин	8,888	0,445	0,374	0,427	0,452	0,459	0,486	0,472	0,488	0,431	0,442	0,413	0,397	0,386	0,436	8,36
34	Гексахлорбутадиеп	8,973	0,246	0,209	0,229	0,239	0,237	0,248	0,236	0,240	0,213	0,220	0,202	0,196	0,192	0,224	8,67
35	Н-нитрозобутиламин	9,321	0,195	0,149	0,182	0,194	0,198	0,216	0,208	0,219	0,201	0,209	0,198	0,201	0,203	0,198	8,90
36	4-Хлор-3-метилфенол	9,492	0,268	0,233	0,263	0,280	0,289	0,309	0,309	0,320	0,287	0,302	0,286	0,285	0,286	0,286	7,93
37	2-Метилнафталин	9,653	0,783	0,668	0,738	0,772	0,782	0,808	0,787	0,791	0,707	0,719	0,664	0,642	0,633	0,730	8,52
38	Гексахлорциклопентадиен	9,835	0,262	0,208	0,238	0,251	0,259	0,268	0,270	0,280	0,250	0,254	0,240	0,227	0,224	0,249	8,21
39	1,2,4,5-Тетрахлорбензол	9,840	0,434	0,371	0,393	0,407	0,411	0,425	0,410	0,412	0,365	0,368	0,342	0,327	0,316	0,383	9,92
40	2,4,6-Трихлорфенол	9,974	0,235	0,190	0,219	0,228	0,249	0,273	0,260	0,288	0,257	0,298	0,288	0,282	0,300	0,259	13,03
41	2,4,5-Трихлорфенол	10,011	0,246	0,213	0,235	0,271	0,257	0,277	0,286	0,269	0,248	0,221	0,288	0,282	0,300	0,261	10,39
42	2-Фторбифенол (суррогат)	10,075	1,620	1,390	1,548	1,586	1,596	1,655	1,556	1,579	1,413	1,403	1,318	1,322	1,301	1,484	8,62
43	1-Хлорнафталин	10,198	2,674	2,248	2,509	2,578	2,573	2,679	2,560	2,597	2,310	2,276	2,134	2,109	2,063	2,408	9,32
44	2-Хлорнафталин	10,198	2,673	2,249	2,509	2,578	2,573	2,679	2,559	2,597	2,310	2,276	2,134	2,109	2,063	2,408	9,32
45	О-нитроанилин	10,316	0,323	0,263	0,334	0,371	0,378	0,416	0,421	0,443	0,401	0,421	0,407	0,420	0,425	0,386	13,36
46	Диметилфталат	10,525	1,387	1,180	1,407	1,473	1,457	1,527	1,483	1,493	1,361	1,381	1,335	1,226	1,372	1,391	7,34
47	2,6-Динитротолуол	10,589	0,257	0,220	0,275	0,295	0,305	0,331	0,339	0,347	0,330	0,310	0,293	0,302	0,297	0,300	11,65

№	Соединение	ВУ (мин)	Концентрация (мкг/мл)													Среднее значение	ОСО, %
			1 (0,1)	2 (0,2)	3 (0,5)	4 (0,8)	5 (1,0)	6 (2,0)	7 (5,0)	8 (10,0)	9 (20,0)	10 (35,0)	11 (50,0)	12 (75,0)	13 (100,0)		
48	Аценафтилен	10,642	1,980	1,718	1,991	2,052	2,056	2,176	2,105	2,099	1,893	1,874	1,774	1,711	1,705	1,933	8,56
49	М-нитроанилин	10,755	0,208	0,188	0,236	0,275	0,279	0,307	0,312	0,323	0,296	0,303	0,285	0,276	0,264	0,273	14,87
50	Аценафтен	10,835	1,545	1,272	1,360	1,385	1,386	1,434	1,354	1,350	1,229	1,213	1,153	1,111	1,110	1,300	10,13
51	2,4-Динитрофенол	10,867	Линейная регрессия														
52	4-Нитрофенол	10,931	Линейная регрессия														
53	Пентахлорбензол	10,963	0,706	0,595	0,645	0,676	0,672	0,694	0,661	0,665	0,606	0,598	0,557	0,564	0,557	0,631	8,43
54	2,4-Динитротолуол	11,001	0,317	0,280	0,346	0,402	0,413	0,459	0,459	0,467	0,429	0,429	0,413	0,362	0,361	0,395	14,65
55	Дибензофуран	11,011	1,956	1,664	1,830	1,895	1,879	1,977	1,865	1,819	1,665	1,628	1,539	1,471	1,430	1,740	10,61
56	1-Нафталинамин	11,092	1,148	1,019	1,139	1,184	1,200	1,236	1,035	1,113	1,000	1,047	1,005	1,073	1,077	1,098	7,12
57	2,3,4,6-Тетрахлорфенол	11,140	0,329	0,299	0,345	0,362	0,362	0,390	0,392	0,403	0,371	0,376	0,354	0,348	0,341	0,359	7,85
58	2-Нафталинамин	11,177	1,231	0,987	1,212	1,257	1,215	1,230	0,846	1,084	0,948	1,072	1,031	1,068	1,077	1,097	11,53
59	Диэтилфталат	11,257	1,763	1,370	1,631	1,502	1,518	1,588	1,501	1,499	1,377	1,372	1,224	1,184	1,131	1,435	12,74
60	Флуорен	11,364	1,515	1,239	1,418	1,468	1,471	1,528	1,453	1,432	1,297	1,250	1,149	1,065	1,042	1,333	12,76
61	4-Хлорфенилфениловый эфир	11,370	0,749	0,635	0,718	0,723	0,735	0,750	0,713	0,705	0,641	0,614	0,561	0,507	0,486	0,657	13,91
62	П-нитроанилин	11,380	0,251	0,223	0,287	0,313	0,323	0,352	0,361	0,372	0,340	0,286	0,281	0,305	0,283	0,306	14,23
63	2-Метил-4,6-динитрофенол	11,418	Линейная регрессия														
64	Дифениламин	11,493	2,231	1,880	2,185	2,239	2,271	2,379	2,257	2,244	2,013	1,955	1,790	1,635	1,550	2,048	13,02
65	Азобензол	11,530	0,647	0,556	0,629	0,666	0,679	0,715	0,695	0,806	0,726	0,708	0,685	0,656	0,638	0,678	8,68
66	2,4,6-Трибромфенол (суррогат)	11,610	0,167	0,140	0,163	0,175	0,173	0,189	0,191	0,193	0,173	0,179	0,164	0,152	0,150	0,170	9,48
67	Фенацетин	11,803	0,283	0,240	0,287	0,319	0,322	0,359	0,365	0,370	0,336	0,347	0,302	0,302	0,280	0,316	12,26
68	4-Бромфенилфениловый эфир	11,867	0,261	0,228	0,254	0,266	0,268	0,276	0,274	0,273	0,243	0,242	0,227	0,199	0,196	0,247	11,10
69	Гексахлорбензол	11,921	0,336	0,294	0,316	0,327	0,334	0,345	0,335	0,333	0,299	0,296	0,279	0,263	0,258	0,309	9,53
70	Пентахлорфенол	12,124	0,158	0,139	0,164	0,179	0,185	0,205	0,213	0,216	0,193	0,191	0,178	0,168	0,165	0,181	12,48
71	4-Аминобифенил	12,129	0,781	0,682	0,779	0,805	0,786	0,836	0,755	0,834	0,751	0,742	0,687	0,603	0,589	0,741	10,71
72	Пентахлорнитробензол	12,140	0,104	0,091	0,107	0,116	0,114	0,125	0,126	0,126	0,112	0,112	0,105	0,102	0,100	0,111	9,68
73	Пронамид	12,188	0,352	0,300	0,362	0,387	0,394	0,420	0,407	0,394	0,357	0,358	0,338	0,321	0,309	0,361	10,44
74	Фенантрен	12,348	1,451	1,198	1,219	1,211	1,248	1,285	1,227	1,218	1,100	1,059	1,021	0,925	0,958	1,163	12,47
75	Антрацен	12,391	1,296	1,120	1,190	1,261	1,272	1,293	1,230	1,169	1,042	0,999	0,917	0,925	0,958	1,129	12,75
76	Дибтилфталат	12,899	1,503	1,172	1,285	1,318	1,341	1,435	1,427	1,372	1,225	1,193	1,099	1,013	0,968	1,258	13,12
77	Флуорантен	13,573	1,281	1,155	1,248	1,315	1,317	1,399	1,370	1,311	1,170	1,146	1,072	1,028	0,993	1,216	10,83
78	Бензидин	13,734	0,467	0,433	0,482	0,438	0,394	0,452	0,368	0,438	0,350	0,427	0,427	0,437	0,451	0,428	8,74
79	Пирен	13,846	1,415	1,300	1,397	1,447	1,476	1,540	1,502	1,432	1,276	1,233	1,102	1,053	1,062	1,326	12,78
80	П-терфенил-d ₁₄ (суррогат)	14,044	1,000	0,876	0,968	1,028	1,018	1,111	1,036	1,051	0,963	0,981	0,924	0,863	0,854	0,975	8,01
81	П-диметиламиноазобензол	14,231	0,224	0,188	0,246	0,277	0,274	0,319	0,311	0,333	0,311	0,331	0,322	0,311	0,318	0,290	15,66
82	Бензилбутилфталат	14,755	0,445	0,394	0,472	0,517	0,511	0,599	0,598	0,629	0,591	0,627	0,609	0,583	0,600	0,552	13,80
83	3,3'-Дихлорбензидин	15,665	0,419	0,355	0,404	0,448	0,458	0,495	0,476	0,503	0,473	0,488	0,456	0,426	0,403	0,446	9,69
84	Бенз[а]антрацен	15,686	1,535	1,610	1,409	1,407	1,393	1,487	1,365	1,395	1,258	1,341	1,263	1,185	1,188	1,372	9,28
85	Хризен	15,761	1,254	1,134	1,220	1,228	1,257	1,325	1,230	1,220	1,098	1,131	1,073	1,012	0,920	1,162	9,78
86	Бис(2-этилгексил)фталат	15,814	0,666	0,571	0,689	0,783	0,809	0,882	0,895	0,939	0,890	0,908	0,863	0,784	0,715	0,799	13,95
87	Ди-н-октилфталат	17,253	0,948	0,867	1,044	1,185	1,234	1,393	1,439	1,559	1,454	1,535	1,493	1,441	1,448	1,311	17,71
88	Бензо[б]флуорантен	17,874	1,270	1,076	1,203	1,300	1,342	1,438	1,385	1,488	1,469	1,535	1,480	1,518	1,588	1,392	10,60
89	7,12-Диметилбенз[а]антрацен	17,879	0,517	0,439	0,507	0,546	0,556	0,607	0,598	0,630	0,598	0,623	0,614	0,610	0,628	0,575	10,11
90	Бензо[к]флуорантен	17,933	1,215	1,089	1,217	1,303	1,284	1,428	1,311	1,375	1,237	1,145	1,087	0,938	0,924	1,196	12,93
91	Бензо(а)пирен	18,489	1,119	0,945	1,072	1,176	1,159	1,298	1,240	1,319	1,223	1,275	1,216	1,194	1,214	1,189	8,45
92	3-Метилхолантрен	19,120	0,529	0,475	0,545	0,575	0,588	0,644	0,637	0,665	0,615	0,633	0,603	0,599	0,591	0,592	8,82
93	Дибенз[а,а']акридин	20,077	0,838	0,738	0,842	0,887	0,909	0,997	0,960	1,018	0,937	0,955	0,906	0,905	0,890	0,906	8,10
94	Индено[1,2,3-с,с']пирен	20,355	1,065	0,935	1,021	1,071	1,097	1,208	1,172	1,238	1,158	1,215	1,314	1,289	1,244	1,156	9,66
95	Дибенз(а,а')антрацен	20,414	1,067	0,945	1,050	1,108	1,130	1,232	1,196	1,245	1,134	1,111	1,034	0,998	0,968	1,094	8,72
96	Бензо[ghi]перилен	20,810	1,089	0,956	1,039	1,106	1,005	1,210	1,137	1,177	1,084	1,069	0,996	0,977	0,956	1,061	7,76

Таблица А2. Значения времен удерживания и расчетные концентрации определяемых соединений, рассчитанные с помощью линейной регрессии

№	Соединение	ВУ (мин)	Концентрация (мкг/мл)												
			1 (0,1)	2 (0,2)	3 (0,5)	4 (0,8)	5 (1,0)	6 (2,0)	7 (5,0)	8 (10,0)	9 (20,0)	10 (35,0)	11 (50,0)	12 (75,0)	13 (100,0)
28	Бензойная кислота	8,551	Н/П	Н/П	0,6	0,68	0,86	Н/П	4,3	8,8	19	37	51,7	77,1	97,3
			$y = 0,004829x - 0,002393$, весовой коэффициент $1/x$, $R^2 = 0,9983$												
51	2,4-Динитрофенол	10,867	Н/П	Н/П	0,54	0,82	0,99	1,8	4,8	10,6	18,8	36,5	50,5	76,5	102,2
			$y = 0,00522x - 0,001372$, весовой коэффициент $1/x$, $R^2 = 0,9989$												
52	4-Нитрофенол	10,931	Н/П	0,19	0,4	0,68	0,85	1,9	4,9	9,6	18,5	30,2	45,1	76,4	99,7
			$y = 0,007200x - 8,818888 \times 10^{-4}$, весовой коэффициент $1/x$, $R^2 = 0,9958$												
63	2-Метил-4,6-динитрофенол	11,418	Н/П	Н/П	0,43	0,74	0,96	2,2	5,7	11,9	21,5	34,8	46,9	77,8	96,5
			$y = 0,005832x - 2,620849 \times 10^{-4}$, весовой коэффициент $1/x$, $R^2 = 0,9964$												

Таблица А3. Названия соединений в смеси для периодической проверки пригодности калибровки, которые не прошли проверку на пригодность калибровки (отклонение среднего коэффициента отклика от калибровочной кривой не более $\pm 20\%$), для каждого из лайнеров, после замены лайнера и после достижения лайнером 20% степени разложения 4,4'-ДДТ

Соединения, не прошедшие проверку на пригодность калибровки		
№ лайнера	Установка/замена лайнера	Соединения, не прошедшие проверку на пригодность калибровки после того, как лайнер/система достигли степени разложения ДДТ более 20%
Лайнер 1	–	Бис-(2-хлор-1-метилэтиловый) эфир 2,4-Динитрофенол П-нитроанилин Бис-(2-этилгексил)фталат Ди-н-октилфталат
Лайнер 2	2-Метил-4,6-динитрофенол	2,4,6-Трихлорфенол О-нитроанилин 2,6-Динитротолуол Пентахлорфенол Бензидин П-диметиламиноазобензол Бензилбутилфталат Ди-н-октилфталат Индено[1,2,3-сd]пирен
Лайнер 3	2-Метил-4,6-динитрофенол Бензидин	2,4-Динитрофенол
Лайнер 4	2-Метил-4,6-динитрофенол	Бензойная кислота Пентахлорфенол 2,4,6-Трибромфенол
Лайнер 5	2-Метил-4,6-динитрофенол	2,6-Динитротолуол П-нитроанилин 2,4,6-Трибромфенол Пентахлорфенол
Лайнер 6	2-Метил-4,6-динитрофенол	О-нитроанилин 2,6-Динитротолуол 2,4-Динитротолуол 2,3,4,6-Тетрахлорфенол П-нитроанилин 2,4,6-Трибромфенол Пентахлорфенол Бензидин
Лайнер 7	2-Метил-4,6-динитрофенол	Бензойная кислота
Лайнер 8	2-Метил-4,6-динитрофенол Бензидин	П-нитроанилин 2,6-Динитротолуол
Лайнер 9	Бензойная кислота 2,4-Динитрофенол 2-Нафтиламин	Гексахлорциклопентадиен
Лайнер 10	Бензойная кислота П-нитроанилин 2-Метил-4,6-динитрофенол 2,4,6-Трибромфенол Пентахлорфенол	2,4-Динитротолуол П-нитроанилин 2,4,6-Трибромфенол Пентахлорфенол

www.agilent.com/chem

Информация может быть изменена без предупреждения.