

Определение полуволетучих органических соединений в питьевой воде с помощью ГХ Agilent Intuvo с МСД Agilent 5977 в расширенном диапазоне концентраций

Передовая технология:
ГХ Agilent Intuvo 9000 с МСД



Автор

Мэттью Джардина
(Matthew Giardina), Ph.D.
Agilent Technologies, Inc.

Введение

Многие из государственных регулирующих органов по всему миру приняли директивы, касающиеся мониторинга содержания органических загрязнений в питьевой воде. Благодаря своей чувствительности и селективности газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектором (ГХ-МС) является важнейшим методом количественного определения широкого диапазона этих загрязнений¹. В США подробную методику экстракции и определения более 100 органических соединений, принадлежащих к самым разным классам веществ, определяет методика 525 Агентства по защите окружающей среды (EPA)^{2,3}. Определяемые в данной методике соединения включают в себя хлорорганические пестициды, азот- и фосфорсодержащие пестициды, полициклические ароматические углеводороды, некоторые из полихлорированных бифенилов и другие полуволетучие органические соединения. Кроме того, методику можно использовать для многокомпонентных аналитов, таких как токсафен, арохлор и технический хлордан. Из-за отличий в полярности, летучести и устойчивости аналитов одновременное определение широкого диапазона веществ может быть непростой задачей.

Версии 525.2 и 525.3 методики EPA описывают анализ в режиме полного сканирования в диапазонах концентраций 0,1–10 нг/мкл и 0,1–5 нг/мкл соответственно. Некоторые из государственных органов снизили предельные определяемые концентрации, что заставляет лаборатории включать в диапазон калибровки стандарт с концентрацией 0,02 нг/мкл в качестве начального⁴. Для некоторых соединений добиться линейности калибровочной кривой в диапазоне от 0,02 до 5 нг/мкл может быть непростой задачей, а попытки выполнить калибровку в еще более широком диапазоне, как правило, даже не предпринимаются. Это может привести к тому, что пробы с содержанием определяемых соединений выше диапазона калибровки придется анализировать заново, особенно если на приборе анализируются не только пробы обработанной питьевой воды.

В данном исследовании сравнивается эффект от применения в инертном источнике ЭУ ионизации GX Agilent 9000 Intuvo с МСД Agilent 5977 фокусирующей линзы диаметром 9 мм в сравнении с линзами диаметром 3 и 6 мм в диапазоне концентраций от 0,02 до 15 нг/мкл. Результаты показывают, что это позволяет расширить линейный диапазон калибровки для всех изученных соединений, при этом сохраняя достаточную чувствительность к стандартам даже самых низких концентраций, что позволяет удовлетворить требования к калибровке, установленные в методике. Фокусирующая линза диаметром 9 мм обеспечивает увеличенную линейность отклика во всем диапазоне калибровки, в особенности для соединений, определение которых затрудняет их склонность к адсорбции на поверхностях прибора.

Пробоподготовка

Три многокомпонентных стандарта 100 нг/мкл полуволетучих соединений (SVM-525), хлорорганических пестицидов (PPM-525E) и азот- и фосфорсодержащих

Экспериментальная часть

Оборудование

Параметр	Значение
ГХ	ГХ Agilent 9000 Intuvo с МС
Масс-спектрометр	МСД Agilent 5977 с инертным источником ионизации ЭУ
Фокусирующая линза	3, 6 и 9 мм (G2589-20100, G2589-20045, G3440-20022 соответственно)
Колонка	Agilent DB-UI 8270D, 30 м × 0,25 мм, 0,25 мкм (122-9732-INT)
Лайнер	Agilent Ultra Inert, без деления потока, с одним сужением, набитый (5190-2293)

Параметры оборудования

Параметр	Значение
Объем ввода	1 мкл
Ввод	С/без деления потока, 280 °С Пульсирующий без деления потока, 50 psi до 1 мин Продувка 50 мл/мин с 1 мин Продувка септы в режиме переключения потоков 3 мл/мин
Guard Chip	40 °С (1 мин), 25 °С/мин до 160 °С (3 мин), 6 °С/мин до 312 °С
Температура колонки	40 °С (1 мин), 25 °С/мин до 160 °С (3 мин), 6 °С/мин до 312 °С
Температура микрофлюидного чипа	245 °С
Поток	Постоянный, 1,2 мл/мин
Температура в транспортной линии	270 °С
Фокусирующая линза	Диаметром 3, 6 или 9 мм
Температура источника ионов	320 °С
Температура квадруполя	200 °С

пестицидов (NPM-525C) были приобретены в компании Ultra Scientific и смешивались для приготовления базового стандартного раствора. Для приготовления калибровочных стандартов с концентрацией большинства соединений 0,02, 0,05, 0,1, 0,2, 0,5, 1, 2,53, 5, 10 и 15,3 нг/мкл аликвоты этого раствора разбавлялись этилацетатом (см. таблицу А1 в приложении А). Суммарная концентрация *цис*- и *транс*-изомеров перметрина в стандартном растворе хлорорганических пестицидов была 200 нг/мкл. Мы предположили, что изомеры в растворе находились в эквимольных концентрациях, что дает для каждого изомера концентрации, близкие к вышеперечисленным. Концентрация пентахлорфенола

в стандартной смеси полуволетучих соединений была в четыре раза выше, чем для остальных соединений, поэтому его концентрация в каждом из калибровочных стандартов также была в четыре раза выше указанной. MGK-264 в стандартной смеси азот- и фосфорсодержащих пестицидов присутствовал в виде смеси изомеров с суммарной концентрацией 100 нг/мкл. В ходе анализа были обнаружены два основных изомера. В количественном анализе каждый из них определялся отдельно, концентрация каждого считалась равной половине концентрации стандарта. К каждому из калибровочных стандартов добавлялись внутренние стандарты и суррогаты (ISM-510) до концентрации 5 нг/мкл.

Результаты и их обсуждение

Проверка эксплуатационных параметров прибора

В соответствии с требованиями методики 525 ГХ-МС должен выдерживать испытание на пригодность перед анализом каждого образца. Для испытания на пригодность проводится анализ стандарта для проверки параметров прибора (IPC), содержащего декафтортрифенилфосфин, эндрин и 4,4'-ДДТ, которые позволяют

убедиться в правильности настройки МСД и в инертности хроматографического тракта. Результаты анализа стандарта для IPC на хроматографе Intuvo с МСД 5977 были опубликованы в работе⁵.

Методика 525.2 требует продемонстрировать хроматографическое разделение некоторых изомеров. Пики антрацена и фенантрена должны быть разрешены до базовой линии. Разрешение пиков бензо[а]антрацена и хризена должно быть не более 25%. Разрешение в этом случае определяется как соотношения

высоты седловины между пиками к средней высоте пиков для раствора со средней концентрацией. На рис. 1А показано разделение, которое было достигнуто для всех определяемых соединений в средних концентрациях (2,5 нг/мкл, внутренние стандарты и суррогаты в концентрации 5 нг/мкл). На рис. 1В показана хроматограмма по выделенным ионам (EIC) антрацена и фенантрена (m/z 178). На рис. 1С показана хроматограмма EIC бензантрацена и хризена (m/z 228). Для обеих пар изомеров пики были разделены до базовой линии.

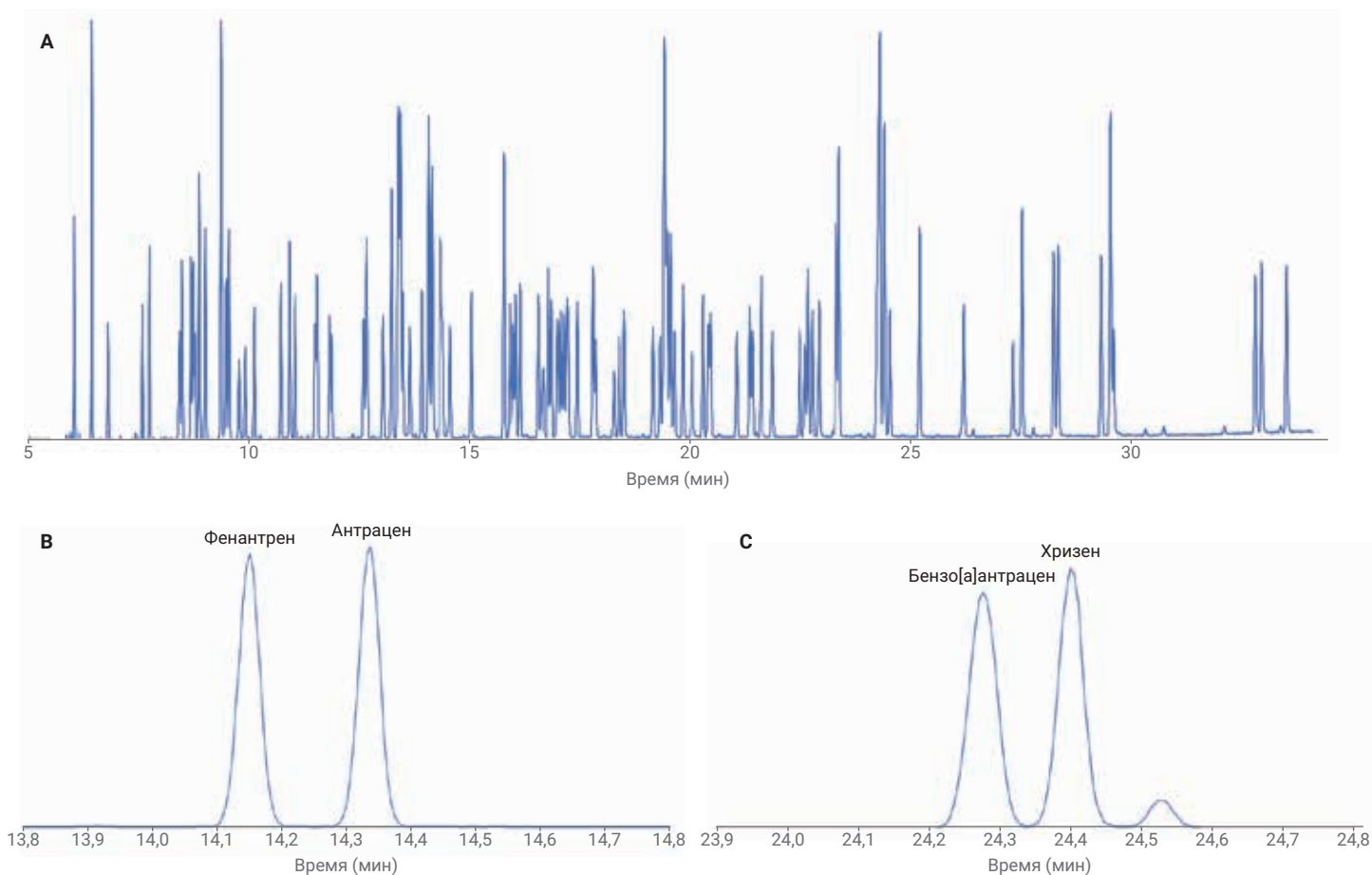


Рис. 1. Общая ионная хроматограмма, демонстрирующая разделение всех определяемых соединений, включая внутренние стандарты и суррогаты. Хроматограмма выделенных ионов, демонстрирующая разделение до базовой линии пиков фенантрена и антрацена (В) и бензантрацена и хризена (С)

Сравнение фокусирующих линз источника ЭУ ионизации

В работе сравнивались отклик, линейность и отношение сигнал-шум (S/N) при использовании в инертном источнике ЭУ ионизации фокусирующих линз диаметром 3, 6 и 9 мм. Обобщенную разницу в эффективности можно проиллюстрировать на примерах трех определяемых соединений, 2,3-дихлорбифенила, бис-(2-этилгексил)фталата и бензперилена. Эти соединения были выбраны благодаря их полярности от малой до средней, малой реакционной способности и устойчивости. Однако эти соединения имеют различный размер молекул, давление насыщенных паров, температуру кипения и поляризуемость (см. табл. 1).

На рис. 2 показан относительный отклик для каждого из выбранных определяемых соединений для каждого из калибровочных стандартов для линз диаметром 3 и 6 мм по отношению к отклику для линзы диаметром 9 мм (отношения площадей пиков на хроматограммах выделенных ионов). Пунктирные линии на рис. 2 показывают усредненные относительные отклики во всем диапазоне концентраций. Как и следовало ожидать, линза с большим отверстием вызывает ослабление относительного отклика. В среднем увеличение диаметра линзы с 3 до 6 мм

вызывало ослабление отклика в 1,5 раза, а увеличение с 6 до 9 мм — в 1,9 раза. На графике также видны отклонения в отклике, связанные с диаметром линзы и определяемым соединением. Этот эффект был подробно изучен при исследовании его влияния на калибровочную кривую.

В соответствии с требованиями методики 525 калибровка с помощью регрессии или с использованием среднего коэффициента отклика считается приемлемой до тех пор, пока соблюдаются условия соответствия. Для калибровки с использованием среднего коэффициента отклика относительное

стандартное отклонение коэффициента отклика должно быть меньше 30%. Для обоих методов калибровки расчетная концентрация для каждого из калибровочных растворов не должна отклоняться от реальной более чем на 30%. В табл. 2 перечислены средние коэффициенты отклика и их стандартные и относительные стандартные отклонения для каждого из выбранных определяемых соединений для линзы каждого диаметра в диапазоне концентраций от 0,02 до 15 нг/мл. На рис. 3 показана погрешность расчетной концентрации для каждого из калибровочных растворов для каждой из фокусирующих линз.

Табл. 1. Физические свойства выбранных определяемых соединений

Определяемое соединение	Молекулярная формула	Температура кипения (°C)	Давление насыщенных паров (мм. рт. ст) [9]	Поляризуемость (см ²) [10]	Эффективное сечение (Å ²) [11]
2,3-дихлорбифенил	C ₁₂ H ₈ Cl ₂	172 [6]	1,29 × 10 ⁻³	24 × 10 ⁻²⁴	227,13
Бензперилена	C ₂₂ H ₁₂	550 [7]	1,12 × 10 ⁻⁹	40 × 10 ⁻²⁴	276,58
бис-(2-этилгексил)фталат	C ₂₄ H ₃₈ O	386 [8]	3,95 × 10 ⁻⁶	45 × 10 ⁻²⁴	484,54

Табл. 2. Средний коэффициент отклика и его СКО и ОСО для выбранных определяемых соединений

	2,3-дихлорбифенил			Бензперилена			бис-(2-этилгексил)фталат		
	3 мм	6 мм	9 мм	3 мм	6 мм	9 мм	3 мм	6 мм	9 мм
Средний коэфф. отклика	0,804	0,756	0,730	0,830	0,946	0,974	0,531	0,806	0,962
СКО	0,033	0,038	0,035	0,162	0,103	0,051	0,202	0,090	0,063
Относительное стандартное отклонение (RSD), %	4,13	4,99	4,84	19,53	10,90	5,20	38,13	11,14	6,54

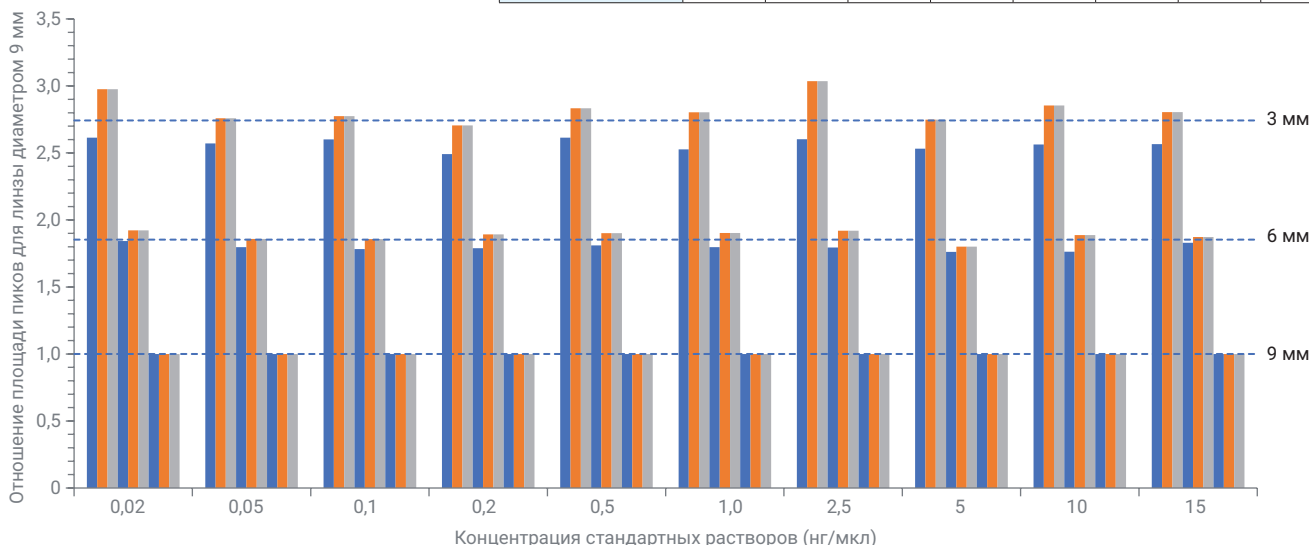


Рис. 2. Сравнение отклика отдельных определяемых соединений: 2,3-дихлорбифенил (голубой), бензперилена (оранжевый) и бис-(2-этилгексил)фталата (серый). Средний относительный отклик для всех соединений и концентраций для каждой линзы показан пунктирной линией

Из этих результатов очевидны несколько эффектов. Для 2,3-дихлорбифенила средние коэффициенты отклика (табл. 2) незначительно снижаются при увеличении диаметра линзы от 3 до 9 мм, однако это снижение не превышает двух стандартных отклонений. Это значит, что эта разница, скорее всего, не является статистически значимой. Что более важно, для каждой из линз калибровочная кривая отвечала условиям ОСО среднего коэффициента отклика и погрешности расчетного значения (см. рис. 3А). Эксперимент не обнаружил никакой значимой разницы в эффективности линзы в зависимости от ее диаметра. Для бензперилена результаты были совершенно другими. Это соединение имеет относительно высокую температуру кипения и низкое давление насыщенных паров, и среди определяемых веществ оно элюировалось последним (см. табл. 1). Как показано в табл. 2 и на рис. 3В, для этого соединения результаты калибровки в значительной мере зависели от диаметра вытягивающей линзы. ОСО среднего коэффициента отклика и погрешность расчетного значения для каждого из калибровочных растворов снижались с увеличением диаметра линзы от 3 до 9 мм. Такой же, но даже более выраженный эффект наблюдался для бис-(2-этилгексил)фталата. Для этих соединений линза диаметром 3 мм не обеспечивала выполнение ни условия ОСО среднего коэффициента отклика, ни условия погрешности расчетной концентрации. Что интересно, температура кипения бис-(2-этилгексил)фталата ниже, а давление насыщенных паров выше, чем у бензперилена, однако его поляризуемость и эффективное сечение выше (см. табл. 1). Это позволяет сделать вывод, что наблюдаемая нелинейность связана не только с летучестью, но и зависит от склонности соединения к взаимодействию с поверхностью вытягивающей линзы.

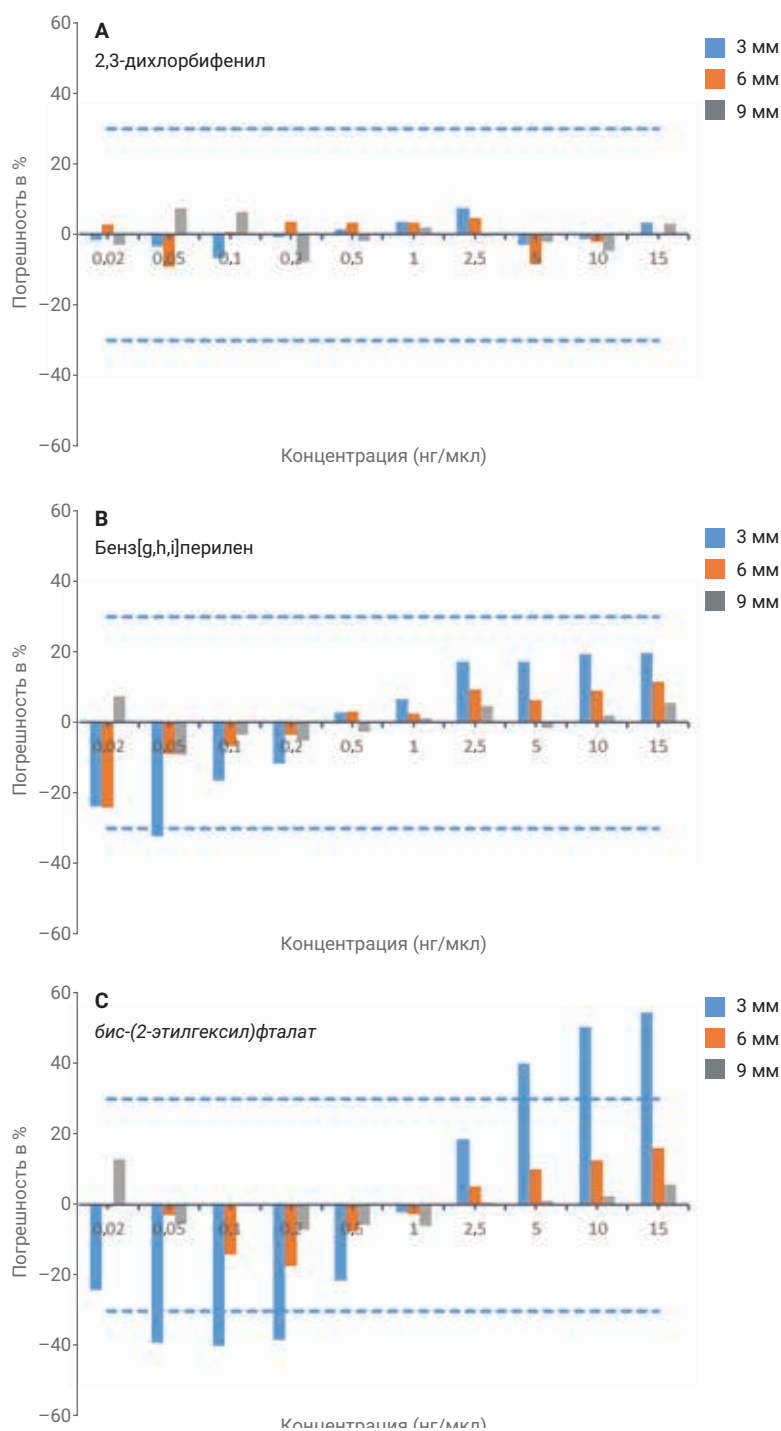


Рис. 3. Погрешность расчетной концентрации, полученной с использованием среднего коэффициента отклика, для каждого калибровочного раствора для 2,3-дихлорбифенила (А), бензперилена (В) и бис-(2-этилгексил)фталата (С) для фокусирующей линзы диаметром 3 мм (голубой), 6 мм (оранжевый) и 9 мм (серый)

Диапазон отношения сигнал-шум рассчитывался для каждого из определяемых соединений в концентрации 0,02 нг/мкл для каждой из трех линз (см. табл. 3). Из них только 2,3-дихлорбифенил демонстрирует очевидную тенденцию к снижению отношения сигнал-шум при увеличении диаметра отверстия фокусирующей линзы. Не исключено, что для бензперилена и бис-(2-этилгексил) фталата эту тенденцию маскируют эффекты адсорбции.

Расширенный линейный диапазон калибровки (для фокусирующей линзы диаметром 9 мм)

После установки фокусирующей линзы диаметром 9 мм расширенный диапазон калибровки от 0,02 до 15 нг/мкл сравнивался с диапазонами 0,1–10 нг/мкл (в соответствии с методикой 525.2) и 0,1–5 нг/мкл (в соответствии с методикой 525.3) для каждого из 101 определяемых соединений. Порядок калибровки соответствовал требованиям методик и типичным подходам, которые применяются в лабораториях исследования объектов окружающей среды. Вначале была предпринята попытка выполнить калибровку на основе среднего коэффициента отклика, используя все десять калибровочных растворов. Если при этом ОСО среднего коэффициента отклика было меньше 30%, проверяли, что расчетная концентрация аналитов

для всех калибровочных растворов имеет погрешность не более 30% от истинного значения. Если хотя бы одно из этих условий не выполнялось, из калибровки исключался наиболее разбавленный стандарт и калибровка выполнялась заново до тех пор, пока оба условия не выполнялись. Если этим способом не удавалось выполнить калибровку по минимум пяти точкам, применяли метод взвешенной линейной регрессии. Расчетная концентрация определяемых соединений для всех калибровочных растворов должна иметь погрешность не более 30% от истинного значения.

На рис. 4 сравниваются ОСО для всех трех диапазонов калибровки, выполненной по методу среднего коэффициента отклика, для всех определяемых соединений,

кроме эндрина и сульфата эндосульфана. Для эндрина во всех трех диапазонах калибровки, а для сульфата эндосульфана в диапазоне 0,02–15 нг/мкл пришлось применить взвешенную линейную регрессию (см. таблицу A2 в приложении А). В табл. 4 перечисляются средние стандартные отклонения и их относительные стандартные отклонения для всех диапазонов калибровки. Для диапазонов до 5 и до 10 нг/мкл эти числа практически не отличаются, а в диапазоне до 15 нг/мкл среднее стандартное отклонение немного увеличилось. Во всех трех случаях калибровка была успешной и соответствовала всем требованиям методики. (Коэффициенты отклика для всех определяемых соединений перечислены в таблице A1 в приложении А.)

Табл. 3. Соотношение сигнал-шум для выбранных соединений

Диаметр отверстия фокусирующей пластины (мм)	2,3-дихлорбифенил	Бензперилен	бис-(2-этилгексил)фталат
3	23,7	43,4	18,7
6	20,7	26,4	36,2
9	13,4	26,0	22,8

Табл. 4. Характеристики трех диапазонов калибровки

Диапазон калибровки (нг/мкл)	Среднее ОСО коэффициентов отклика	СКО средних ОСО коэффициентов отклика	Определяемые соединения, для которых потребовалась взвешенная линейная регрессия
0,02–15	8,38	3,51	Эндрин, сульфат эндосульфана
0,1–10	6,69	3,42	Эндрин
0,1–5	6,64	3,30	Эндрин

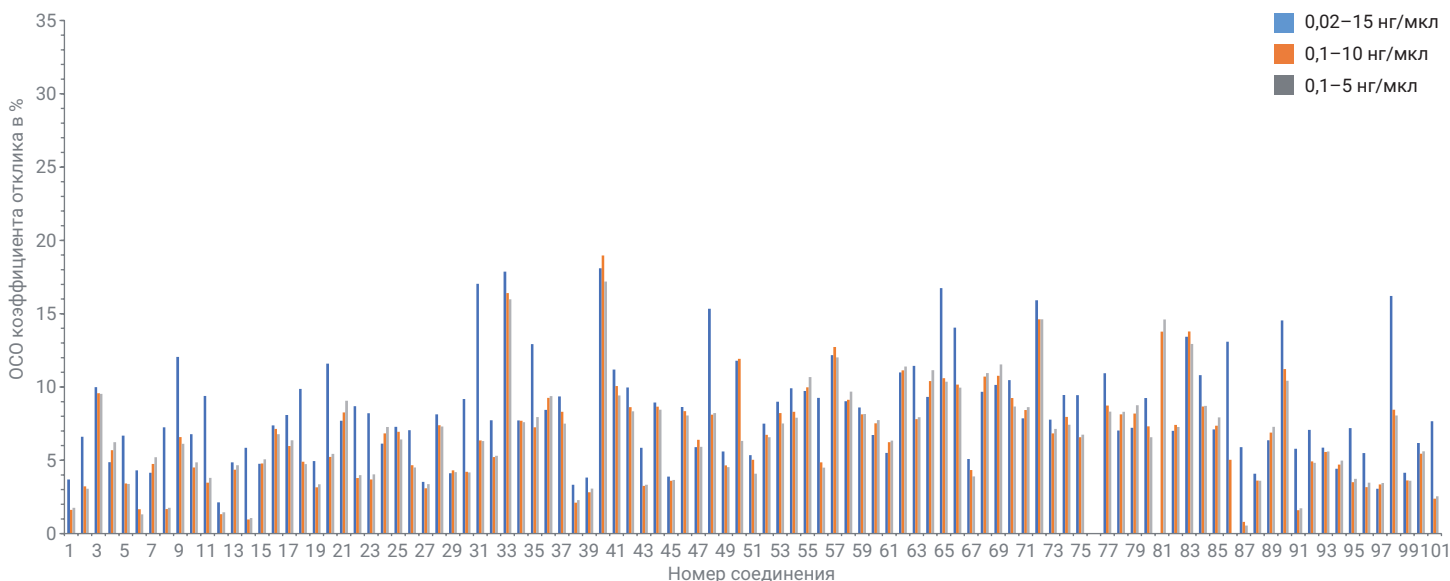


Рис. 4. Сравнение ОСО в % для диапазонов концентраций 0,02–15 нг/мкл (голубой), 0,1–10 нг/мкл (оранжевый) и 0,1–5 нг/мкл (серый). (Номера соединений перечислены в табл. A1 в приложении А)

Выводы

ГХ Intuvo с МСД 5977 позволяет для определения полуволетучих органических соединений в питьевой воде выполнить все требования к калибровке, перечисленные в методике EPA 525. Увеличение диаметра фокусирующей линзы в источнике ионизации с 3 до 9 мм увеличивает динамический диапазон количественного определения, что позволяет определять большинство соединений в диапазоне концентраций от 0,02 до 15 нг/мкл.

Литература

1. Padilla-Sánchez, J. A.; Plaza-Bolaños, P.; Frenich, A. G. Applications and Strategies Based on Gas Chromatography-Low-Resolution Mass Spectrometry (GC-LRMS) for the Determination of Residues and Organic Contaminants in Environmental Samples. *в 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; pp 181-202.
2. Munch, J. W. Method 525.2: Determination of Organic Compounds in Drinking Water by Liquid-Solid Extraction and Capillary Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry. United States Environmental Protection Agency, Department of Water, **1995**.
3. Munch, J. W.; *et al.* Method 525.3: Determination of Organic Compounds in Drinking Water by Liquid-Solid Extraction and Capillary Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry. United States Environmental Protection Agency, **2012**.
4. Title 18. Environmental Quality, Chapter 11. Department of Environmental Quality – Water Quality Standard, Arizona Department of State, Phoenix, AZ, **2016**.
5. Endrin and DDT Stability Study for Drinking Water Method EPA 525.2 on the Intuvo, *методические рекомендации Agilent Technologies*, номер публикации 5991-9277EN, **2018**.
6. de Crauw, Th. Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas et de la Belgique. **1931**, 50(9), 753-855.
7. Katsoyiannis, A. *Environ. Sci. Technol.* **2011**, 45(20), 8897-8906.
8. Gartner, S. J. *Agric. Food Chem.* **2009**, 57(22), 10675-10681.
9. Рассчитывалось с помощью ПО Advanced Chemistry Development (ACD/Labs) V11.02.
10. ChemSpider. <http://www.chemspider.com/> (по сост. на 18 апреля **2018**).
11. Spartan '16, версия 2.0.7, 64 бит, для Windows и Linux, Wavefunction, Inc. Irvine, CA, 1 августа **2017** г.

Приложение А

Табл. А1. Времена удерживания, коэффициенты отклика, средние коэффициенты отклика и ОСО в % для определяемых соединений в диапазоне концентраций 0,02–15 нг/мкл

	Соединение	Время удерживания (мин)	Концентрация (нг/мкл)										Среднее значение	ОСО, %
			1 (0,02)	2 (0,05)	3 (0,1)	4 (0,2)	5 (0,5)	6 (1)	7 (2,53)	8 (5)	9 (10)	10 (15,3)		
1	Изофорон	6,026	1,415	1,229	1,399	1,370	1,352	1,331	1,342	1,365	1,353	1,347	1,350	3,69
2	Дихлофос	6,791	0,924	0,720	0,787	0,773	0,832	0,803	0,817	0,835	0,843	0,853	0,819	6,61
3	Гексахлорциклопентадиен	7,572	0,308	0,335	0,287	0,345	0,353	0,357	0,372	0,382	0,390	0,396	0,352	9,99
4	этил-N-N-ди-n-пропилтиокарбамат	7,732	0,438	0,454	0,507	0,420	0,445	0,454	0,459	0,460	0,458	0,458	0,455	4,87
5	Мевинфос	8,417	0,829	0,674	0,851	0,778	0,822	0,792	0,830	0,836	0,850	0,850	0,811	6,68
6	Бутилат	8,470	Неприм.	0,750	0,680	0,676	0,666	0,684	0,661	0,666	0,652	0,657	0,677	4,32
7	Вернолат	8,690	Неприм.	0,516	0,570	0,495	0,497	0,529	0,525	0,524	0,527	0,524	0,523	4,15
8	Диметилфталат	8,738	1,670	1,580	1,420	1,427	1,373	1,373	1,379	1,382	1,375	1,374	1,435	7,25
9	Этридиазол	8,775	0,259	0,214	0,170	0,199	0,180	0,189	0,188	0,201	0,206	0,209	0,202	12,05
10	2,6-динитротолуол	8,861	0,320	0,330	0,306	0,265	0,278	0,283	0,292	0,280	0,291	0,302	0,295	6,78
11	Пебулат	8,872	0,641	0,512	0,491	0,531	0,474	0,495	0,490	0,496	0,494	0,490	0,511	9,39
12	Аценафтилен	9,005	1,999	1,850	1,952	1,933	1,879	1,951	1,923	1,948	1,928	1,932	1,930	2,13
13	Хлорнеб	9,481	0,473	0,474	0,528	0,554	0,513	0,506	0,483	0,505	0,503	0,502	0,504	4,86
14	2-хлорбифенил (BZ #1)	9,546	1,299	1,116	1,117	1,084	1,093	1,092	1,088	1,093	1,094	1,083	1,116	5,86
15	Тебутиурон	9,776	0,492	0,474	0,531	0,454	0,499	0,496	0,511	0,493	0,515	0,531	0,499	4,76
16	2,4-динитротолуол	9,909	0,313	0,353	0,301	0,328	0,342	0,345	0,357	0,367	0,374	0,379	0,346	7,38
17	Молинат	10,107	0,813	0,671	0,765	0,667	0,643	0,662	0,670	0,667	0,656	0,656	0,687	8,09
18	Диэтилфталат	10,717	1,771	1,466	1,465	1,492	1,367	1,370	1,359	1,325	1,314	1,295	1,423	9,87
19	Флуорен	10,915	1,471	1,507	1,419	1,407	1,367	1,298	1,335	1,341	1,336	1,326	1,381	4,94
20	Пропахлор	11,038	0,946	0,774	0,766	0,667	0,737	0,688	0,681	0,687	0,676	0,687	0,731	11,59
21	Этопрофос	11,492	Неприм.	Неприм.	0,214	0,270	0,212	0,229	0,233	0,235	0,233	0,239	0,233	7,70
22	Циклоат	11,535	1,043	1,288	1,105	1,006	0,998	0,999	1,020	1,017	0,996	1,000	1,047	8,69
23	Хлорпрофам	11,819	0,499	0,445	0,390	0,430	0,383	0,398	0,400	0,407	0,402	0,414	0,417	8,21
24	Трифлуралин	11,878	Неприм.	0,257	0,291	0,248	0,237	0,250	0,251	0,256	0,268	0,271	0,259	6,13
25	альфа-гексахлорциклогексан	12,584	0,252	0,251	0,313	0,276	0,281	0,279	0,265	0,263	0,253	0,251	0,268	7,28
26	2,3-дихлорбифенил (BZ #5)	12,653	0,864	0,956	0,883	0,852	0,819	0,800	0,794	0,790	0,777	0,769	0,830	7,05
27	Гексахлорбензол	12,680	0,413	0,405	0,436	0,436	0,450	0,415	0,441	0,413	0,429	0,414	0,425	3,53
28	Атратон	13,038	Неприм.	0,239	0,191	0,191	0,203	0,200	0,227	0,220	0,224	0,227	0,214	8,14
29	Симазин	13,231	0,147	0,153	0,146	0,138	0,143	0,136	0,150	0,150	0,152	0,153	0,147	4,12
30	Прометон	13,231	0,159	0,207	0,216	0,206	0,205	0,201	0,218	0,223	0,222	0,224	0,208	9,18
31	бета-гексахлорциклогексан	13,364	0,193	0,121	0,131	0,113	0,117	0,120	0,129	0,131	0,133	0,131	0,132	17,04
32	Атразин	13,381	0,270	0,223	0,219	0,209	0,209	0,221	0,237	0,233	0,233	0,237	0,229	7,73
33	Пентахлорфенол†	13,423	0,104	0,105	0,103	0,108	0,121	0,126	0,150	0,150	0,155	0,157	0,128	17,86
34	Пропазин	13,493	0,214	0,182	0,187	0,187	0,196	0,196	0,218	0,222	0,220	0,217	0,204	7,72
35	гамма-гексахлорциклогексан	13,648	0,181	0,159	0,153	0,125	0,129	0,127	0,128	0,137	0,134	0,133	0,141	12,92
36	Пронамид	13,915	0,379	0,341	0,299	0,342	0,348	0,350	0,387	0,388	0,388	0,392	0,361	8,43
37	Хлороталонил	14,140	0,247	0,223	0,255	0,235	0,239	0,258	0,279	0,282	0,292	0,290	0,260	9,35

38	Фенантрен	14,151	1,183	1,220	1,165	1,137	1,130	1,094	1,108	1,146	1,120	1,117	1,142	3,33
39	Антрацен	14,338	1,257	1,121	1,220	1,162	1,134	1,124	1,133	1,162	1,147	1,143	1,160	3,82
40	Метилпараоксон	14,370	0,186	0,191	0,150	0,169	0,178	0,184	0,221	0,236	0,250	0,258	0,202	18,10
41	Тербацил	14,397	0,092	0,077	0,089	0,085	0,089	0,082	0,100	0,103	0,105	0,107	0,093	11,18
42	дельта-гексахлорциклогексан	14,557	0,136	0,103	0,104	0,113	0,126	0,118	0,127	0,131	0,134	0,133	0,122	9,97
43	2,4,5-трихлорбифенил	15,028	0,367	0,337	0,304	0,325	0,300	0,311	0,318	0,324	0,324	0,323	0,323	5,85
44	Алахлор	15,771	0,304	0,253	0,281	0,238	0,270	0,266	0,299	0,301	0,307	0,312	0,283	8,95
45	Симетрин	15,910	Неприм.	0,303	0,324	0,308	0,308	0,309	0,329	0,333	0,330	0,333	0,320	3,88
46	Гептахлор	15,985	0,185	0,158	0,135	0,170	0,149	0,164	0,158	0,164	0,174	0,174	0,163	8,64
47	Аметрин	16,050	Неприм.	0,245	0,236	0,221	0,236	0,235	0,258	0,257	0,263	0,259	0,246	5,90
48	Прометрин	16,151	0,278	0,297	0,186	0,189	0,216	0,212	0,223	0,225	0,227	0,227	0,228	15,34
49	Тербутрин	16,558	0,280	0,238	0,260	0,253	0,250	0,240	0,264	0,273	0,272	0,271	0,260	5,60
50	Бромацил	16,670	0,266	0,256	0,212	0,223	0,225	0,219	0,247	0,245	0,295	0,290	0,248	11,79
51	Дибutilфталат	16,788	1,445	1,298	1,318	1,310	1,297	1,268	1,389	1,407	1,454	1,452	1,364	5,35
52	2,2',4,4'-тетрахлорбифенил (BZ #47)	16,857	0,197	0,180	0,190	0,194	0,196	0,202	0,222	0,218	0,221	0,221	0,204	7,51
53	Метолахлор	16,996	0,568	0,493	0,520	0,523	0,545	0,549	0,593	0,627	0,631	0,636	0,568	8,99
54	Хлорпирифос	17,071	0,196	0,158	0,161	0,139	0,155	0,148	0,168	0,173	0,176	0,177	0,165	9,91
55	Альдрин	17,135	Неприм.	0,158	0,212	0,194	0,181	0,160	0,167	0,172	0,173	0,173	0,177	9,72
56	Диметилтетрахлортерефталат	17,205	0,210	0,181	0,234	0,220	0,229	0,220	0,241	0,244	0,248	0,249	0,228	9,25
57	Цианазин	17,237	0,064	0,054	0,044	0,052	0,048	0,049	0,060	0,058	0,061	0,060	0,055	12,17
58	Триадимефон	17,435	0,187	0,176	0,176	0,135	0,151	0,157	0,166	0,174	0,171	0,173	0,167	9,02
59	Дифенамид	17,804	0,828	0,670	0,685	0,656	0,688	0,705	0,793	0,794	0,788	0,783	0,739	8,61
60	MGK-264a ⁺	17,857	Неприм.	0,311	0,303	0,260	0,287	0,292	0,319	0,323	0,320	0,316	0,303	6,73
61	MGK-264b ⁺	18,264	Неприм.	0,232	0,210	0,240	0,229	0,216	0,241	0,246	0,245	0,240	0,233	5,50
62	Гептахлор эпоксид	18,392	Неприм.	0,059	0,055	0,062	0,066	0,064	0,076	0,072	0,074	0,073	0,067	10,99
63	2,2',3',4,6-пентахлорбифенил (BZ #98)	18,510	0,143	0,105	0,131	0,138	0,141	0,132	0,156	0,157	0,155	0,156	0,141	11,44
64	гамма-хлордан	19,152	0,096	0,099	0,085	0,113	0,096	0,099	0,114	0,109	0,110	0,111	0,103	9,32
65	Тетрахлорвинфос	19,323	0,366	0,199	0,242	0,254	0,258	0,259	0,307	0,306	0,308	0,304	0,280	16,74
66	Бутахлор	19,441	0,361	0,314	0,256	0,224	0,243	0,252	0,287	0,291	0,293	0,291	0,281	14,05
67	Пирен	19,483	1,412	1,232	1,249	1,297	1,242	1,244	1,337	1,355	1,374	1,373	1,311	5,09
68	альфа-хлордан	19,553	Неприм.	0,083	0,069	0,075	0,086	0,076	0,090	0,090	0,090	0,090	0,083	9,67
69	Эндосульфан	19,558	Неприм.	Неприм.	0,049	0,037	0,042	0,037	0,047	0,046	0,046	0,046	0,044	10,15
70	транс-нонахлор	19,644	Неприм.	0,088	0,091	0,096	0,100	0,097	0,112	0,112	0,115	0,116	0,103	10,47
71	Напропамид	19,836	0,538	0,529	0,537	0,496	0,546	0,542	0,622	0,611	0,608	0,609	0,564	7,86
72	Трициклазол	20,045	0,180	0,227	0,213	0,194	0,235	0,238	0,279	0,282	0,284	0,278	0,241	15,91
73	4,4'-ДДЭ	20,291	0,283	0,227	0,258	0,225	0,250	0,236	0,264	0,273	0,266	0,268	0,255	7,77
74	Дильдрин	20,409	Неприм.	0,180	0,197	0,190	0,207	0,209	0,226	0,230	0,234	0,234	0,212	9,45
75	2,2',4,4',5,6'-гексахлорбифенил (BZ #154)	20,462	0,185	0,138	0,131	0,154	0,148	0,148	0,158	0,157	0,159	0,156	0,153	9,45
76	Эндрин	21,061	Линейная регрессия											
77	Хлорбензилат	21,350	0,275	0,260	0,279	0,317	0,307	0,287	0,340	0,340	0,349	0,352	0,310	10,94
78	4,4'-ДДД	21,607	0,438	0,450	0,397	0,432	0,436	0,454	0,497	0,488	0,489	0,481	0,456	7,03
79	Эндринальдегид	21,869	Неприм.	0,143	0,127	0,153	0,128	0,127	0,147	0,147	0,146	0,146	0,140	7,22
80	Норфлуразон	22,484	0,271	0,214	0,250	0,248	0,238	0,258	0,276	0,282	0,289	0,288	0,261	9,25

81	Эндосульфана сульфат	22,607	Линейная регрессия											
			0,560	0,553	0,530	0,555	0,552	0,550	0,624	0,627	0,626	0,632	0,581	7,00
82	Бутилбензилфталат	22,677	0,302	0,344	0,293	0,290	0,311	0,320	0,373	0,392	0,399	0,408	0,343	13,43
83	4,4'-ДДТ	22,778	0,480	0,658	0,536	0,546	0,591	0,593	0,651	0,662	0,656	0,663	0,604	10,81
84	Гексазион	22,928	0,510	0,478	0,445	0,529	0,549	0,548	0,551	0,550	0,550	0,552	0,526	7,11
85	бис-(2-этилгексил)адипат	23,308	0,081	0,070	0,096	0,105	0,097	0,104	0,111	0,105	0,105	0,105	0,098	13,08
86	2,2',3,3',4,4',6-гептахлорбифенил (BZ #171)	24,238	Неприм.	1,395	1,189	1,194	1,190	1,181	1,182	1,177	1,166	1,180	1,206	5,90
87	Хризен	24,399	1,217	1,251	1,243	1,175	1,183	1,125	1,150	1,139	1,124	1,135	1,174	4,08
88	2,2',3,3',4,5',6,6'-октахлорбифенил (BZ #200)	24,410	Неприм.	0,120	0,144	0,117	0,131	0,125	0,131	0,124	0,123	0,124	0,126	6,37
89	Метоксихлор	24,527	0,508	0,571	0,570	0,570	0,657	0,672	0,706	0,731	0,762	0,789	0,654	14,54
90	бис-(2-этилгексил)фталат	25,207	Неприм.	1,013	0,866	0,840	0,875	0,848	0,875	0,870	0,868	0,886	0,882	5,79
91	Фенаримол	26,201	Неприм.	0,204	0,160	0,165	0,170	0,179	0,177	0,181	0,183	0,182	0,178	7,07
92	цис-перметрин	27,309	0,425	0,456	0,369	0,402	0,427	0,396	0,419	0,428	0,432	0,438	0,419	5,87
93	транс-перметрин	27,533	0,933	0,902	0,843	0,924	0,959	0,946	0,965	0,961	0,965	0,988	0,938	4,42
94	Бензо[b]фторантен	28,250	0,909	1,024	1,045	1,099	1,137	1,109	1,165	1,137	1,141	1,148	1,091	7,19
95	Бензо[k]фторантен	28,352	1,336	1,166	1,084	1,199	1,149	1,142	1,184	1,160	1,153	1,163	1,174	5,49
96	Бензапирен	29,320	1,069	1,113	1,014	1,085	1,047	1,081	1,114	1,101	1,107	1,112	1,084	3,06
97	Флуридон	29,598	0,365	0,345	0,441	0,488	0,473	0,496	0,539	0,547	0,556	0,570	0,482	16,21
98	Индено[1,2,3-c,d]пирен	32,812	0,897	0,973	0,923	0,959	0,939	0,954	1,006	1,006	1,004	1,013	0,967	4,15
99	Дибензо[a,h]антрацен	32,951	0,866	0,949	0,885	0,931	0,967	0,984	1,025	1,023	1,020	1,031	0,968	6,18
100	Бензперилен	33,524	0,833	0,911	1,075	1,075	1,009	1,025	1,053	1,043	1,033	1,033	1,009	7,67

† Концентрации пентахлорфенола: 0,08, 0,2, 0,4, 0,8, 2, 4, 10, 20, 40 и 60 нг/мкл.

‡ Оценочные концентрации МГК-264а и б: 0,01, 0,03, 0,05, 0,1, 0,25, 0,5, 1,27, 2,5, 5 и 7,67 нг/мкл.

Табл. А2. Времена удерживания и расчетные концентрации определяемых соединений, рассчитанные с помощью линейной регрессии

	Соединение	Время удерживания (мин)	Концентрация (нг/мкл)									
			0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1	2,53	5	10	15,3
76	Эндрин	21,061	Не прим.	Не прим.	0,11	0,24	0,43	0,87	2,32	4,93	9,86	15,89
			$y = 0,011191x - 6,052770 \times 10^{-4}$; взвешивание 1/x; $R^2 = 0,9976$									
81	Эндосульфана сульфат	22,607	Не прим.	0,05	0,11	0,16	0,52	0,92	2,59	5,06	10,06	15,23
			$y = 0,013896x - 3,895983 \times 10^{-4}$; взвешивание 1/x; $R^2 = 0,9994$									

www.agilent.com/chem

Информация в этом документе может быть изменена без предупреждения.

© Agilent Technologies, Inc., 2018.
Напечатано в США 28 августа 2018 г.
5994-0013RU