

ИМОЖДИН Л. ЧАНГ, МЕТЬЮ С. КЛИ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЛЕДОВ ЛЕТУЧИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПИТЬЕВОЙ ВОДЕ МЕТОДОМ ГХ/МС HP-5973 С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НОВОГО ИНТЕРФЕЙСА, А ТАКЖЕ ПРИСТАВКИ ДЛЯ ПРОДУВКИ И УЛАВЛИВАНИЯ С ЦЕЛЬЮ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ПРИМЕСЕЙ

Практические рекомендации на примере оборудования
Hewlett-Packard Company 2850 Centerville Road Wilmington,
DE 19808-1610 USA
(Публикация 5965-8105E)

Для визначення 84 летких органічних сполук на рівні ppt (частини на трильон), на які розраховано метод № 524.2 Агентства з охорони навколишнього середовища (EPA), у цій роботі використано систему продування та уловлювання (P&T), газову хроматографію (ГХ) і мас-спектрометрію (МС). Метод не призначено для робіт без використання кріоконцентрування. Оптимізована система містить: HP 7695 P&T, концентратор і автосамплер ГХ серії HP 6890 з інтерфейсом для летких сполук; широку капілярну колонку; мас-селективний детектор (МСД) HP 5973 з турбомолекулярним насосом.

Результати для забруднювачів питної води без використання кріоконцентрування довели, що ця система перевищила вимоги EPA за межею детектування для усіх 84-х, внесених до списку сполук. Наприклад, усі 14 ароматичних сполук та 41 із 46 галогеновмісних вуглеводнів, що внесені до списку у методі EPA 524.2, були кількісно визначені на рівні 10 ppt або нижче, при співвідношенні сигнал-шум більше ніж п'ять. 29 інших сполук, що згадані у методі EPA 524.2, були кількісно визначені на рівні 50 ppt, а чотири полярні сполуки – на рівні 100 ppt.

Eighty-four volatile pollutants in drinking water were analysed using the HP 6890/5973 GC-S system with P&T and VI. Test parameters were optimised to maximise sensitivity, linearity, and reproducibility. The system was more sensitive, more inert to active compounds, and handled higher column flow (for smaller split ratio and larger volume of sample) than previous systems. The linearity of all 84 analytes was excellent with correlation coefficients of 0.994 to 0.999. The reproducibility of results is comparable to those specified by EPA method 524.2. The RSDs are below 10 percent for most analytes and under 20 percent for active and difficult-to-purge compounds. The method detection limits for most analytes are under 0.05 ppb, which are below the values reported in EPA method 524.2 and the referenced literature.

Введение

Указания правительственных организаций здравоохранения и организаций по защите окружающей среды во всем мире требуют защиты качества питьевой воды [1–4]. За последние 5–10 лет все большее внимание уделя-

лось анализу следовых количеств летучих органических загрязнителей, которые могут присутствовать в питьевой воде.

Большая работа, связанная с разработкой соответственных методик, была проделана с использованием приставки для продувки и улавливания (P&T) для отбора и концентрирования проб с дальнейшим применением газовой хроматографии и масс-спектрометрии (ГХ/МС) [4–8].

Список основных летучих загрязнителей питьевой воды превысил 60 ароматических и галогенсодержащих углеводородов, а в последнее время, дополнительно включил в себя ряд полярных летучих органических растворителей. Необходимость достижения определенных уровней детектирования, идентификации и точного количественного определения следов летучих загрязнителей предъявляет повышенные требования к аналитикам, разработчикам методов и изготовителям приборов.

В настоящей публикации рассматривается усовершенствованная аналитическая система, которая соответствует или превышает европейские [1, 2] и американские [4] требования по техническим характеристикам и чувствительности летучих органических соединений в питьевой воде для анализа на уровне ниже одной части на миллиард (ppb) или одной части на триллион (ppt).

В работе исследованы все 84 летучих галогенсодержащих углеводорода, а также ряд полярных органических растворителей и ароматических соединений, не содержащих галогенов. Параметры оборудования были оптимизированы для детектирования обычных ароматических соединений, галогенсодержащих углеводородов, промышленных химикатов и растворителей на уровне триллионных долей (ppt). Такие органические растворители, как растворимые в воде кетоны, эфиры и нитрозамещенные соединения, детектировали на уровне ниже миллиардных долей (ppb).

Анализ начинали при температуре несколько выше комнатной (35 °C). Поэтому дорогостоящее охлаждение термостата ниже окружающей температуры, или криоконцентрирование, не были необходимы для достижения хорошего разрешения при определении следовых количеств летучих соединений. Продолжительность количественного определения всех 84 веществ, включая внутренние стандарты и суррогаты (заменители), составляла менее 30 мин на один анализ. Данные были получены в режиме сканирования масс-спектрометра во всем диапазоне масс (35–265 а. е. м.), чтобы обеспечить легкую и точную идентификацию по масс-спектрам.

Управление газовым хроматографом, сбором данных от масс-селективного детектора (МСД) HP 5973, а также обработка результатов, осуществлялись с помощью высокопроизводительной химической станции (ПК с программным обеспечением), что позволяло существенно снизить время анализа, увеличить надежность и точность получаемых результатов.

Экспериментальная часть

Аналитическая система состояла из концентратора HP 7695 P&T с авто-сAMPLером, ГХ серии HP 6890 интерфейсом для летучих соединений, ГХ капиллярной колонки из плавленого кварца (длина 60 м, внешний диаметр 0,32 мм, внутренний диаметр 1,8 мкм), HP-VOC, масс-селективного детектора HP 5973 с турбомолекулярным насосом и программного обеспечения для высокопроизводительной химстанции (HP 1701AA).

Подготовка пробы

Таблица 1 содержит информацию об анализируемых пробах. Каждая проба содержал 84 определяемых летучих органических соединения, внутренние стандарты и суррогаты. Пробы были приготовлены из рабочих стандартов путем растворения их в воде, заведомо не содержащей примесей анализируемых веществ.

Таблица 1. Характеристика анализируемых проб

Летучая органика	84 целевых соединения (метод EPA 524.2)
Количество пробы, мл	25
Внутренние стандарты	Фторбензол и 1-бром-3-хлор-пропан
Суррогаты (заменители)	4-бром-фторбензол и 1,2-дихлорбензол-D4
Вода для рабочих стандартов	Ультрачистая вода MilliQ
Рабочие стандарты (от 0,1 до 5 ppm)	Приготовленные из сертифицированных основных стандартных растворов (в сотни-тысячи раз большей концентрацией): номера по кат. HP: 8500-6591, 8500-5903, 8500-6610
Метанол квалификации P&T	Supelco Inc.
1-Бром-3-хлор-пропан	Aldrich Chemical Co. (наиболее высокая доступная чистота)

Воду необходимого качества готовили путем продувания ультрачистой воды, полученной на приборе MilliQ, непрерывным потоком газообразного азота, очищенного от органических соединений (99,995 %-ный азот, профильтрованный через ловушку из активированного угля высокой емкости), после чего полученную воду кипятили в потоке азота еще в течение 1 ч.

Рабочие стандарты в метаноле (от 0,1 до 5 ppm) для Р&Т были приготовлены из сертифицированных основных стандартных растворов (таблица 1). Срок хранения всех исходных рабочих стандартных растворов в метаноле при температуре минус 4 °С составил 1 месяц, а срок хранения стандартных водных растворов, применяемых непосредственно для анализа, не превышал 1 неделю.

Экспериментальный метод

В таблице 2 (пункты 2.1–2.4), представлено детальное описание аппаратных и экспериментальных условий анализа. Летучие компоненты из 25-мл проб для серии образцов были сконцентрированы на серийной приставке HP 7695 Р&Т с автосамплером. В автосамплер помещали 16 образцов, после чего система Р&Т производила анализы в автоматическом режиме, без вмешательства оператора, с использованием программного обеспечения TekLink, которое управляет всеми этапами анализа Р&Т.

TekLink работает параллельно с программным обеспечением химической станции в независимом режиме.

В таблице 2 (пункт 2.1), представлен перечень экспериментальных условий продувки и улавливания. Каждую пробу продували потоком гелия, очищенного от органики, в течение 11 мин (38 мл/мин). Анализируемые компоненты сорбировались в ловушке VOCARB 3000 (номер по каталогу HP 5182–0775) при комнатной температуре (25 ± 2) °С и позже десорбировались при 250 °С в течение 2 мин через интерфейс для летучих соединений. Этот интерфейс представлял собой капилляр, с длиной 2 м и внешним диаметром 0,32 мм (номер по кат. HP 19091–60600) из плавленого кварца, без внутреннего покрытия с дезактивированной поверхностью.

Скорость потока газа (9,2 мл/мин) с десорбированными после ловушки соединениями поддерживалась с помощью системы электронного управления давлением (ЭУД) от ГХ HP 6890. Все параметры эксперимента задавались с помощью химической станции, которая управляла также и масс-спектрометром. Общий поток газа через интерфейс состоял из потока со скоростью 1,6 мл/мин, поступающего в инжектор, где он разделялся в соотношении 0,2:1 и 8 мл/мин – на колонку.

Капиллярная колонка с внутренним диаметром (длина 60 м, внешний диаметр 0,32 мм, внутренний диаметр 1,8 мкм), HP-VOC, была присоединена непосредственно к HP 5973 МСД. Как только десорбция анализируемых веществ из ловушки была закончена (2 мин), скорость потока через колонку была быстро снижена с 8 до 2,5 мл/мин, что является оптимальным для капиллярной колонки. Режим экономии газа-носителя был включен, начиная с 2,5 мин, чтобы обеспечить скорость потока 20 мл/мин к интерфейсу для летучих соединений и передаточной линии между концентратором и ГХ.

Хроматографическое разделение проводилось на колонке HP-VOC. Применялась простая температурная программа термостата: изотерма 35 °С в течение 3 мин, подъем до 235 °С со скоростью 10 °С/мин при постоянном

потоке 2,5 мл/мин. Турбомолекулярный насос масс-спектрометра поддерживал эффективный вакуум для МСД HP 5973 даже без использования охлаждающей системы управления влажностью (MCS) в концентраторе HP 7695 и автосамплере.

Данные были получены в режиме регистрации по полному ионному току (35–265 а. е. м.) со скоростью приблизительно 3 сканирования в секунду (таблица 2, пункт 2.3). Новый МСД HP 5973 позволяет осуществлять независимое нагревание ионного источника (в данном случае – до 180 °C), а также квадрупольного масс-фильтра (до 100 °C). Другие параметры ГХ МСД приведены в таблице 2 (пункты 2.2 и 2.3).

Таблица 2. Аппаратура и экспериментальные условия

2.1. Продувка и улавливание – HP 7695 концентратор и автосамплер	
Интерфейс для летучих соединений	
Температура вентиля, °C	150
Линия системы управления влажностью (MCS) – отсоединенная, °C	40
Температура перед продувкой, °C	30
Температура при продувке, °C	28
Нагреватель пробы	Выключен
Время продувки, мин	11
Скорость потока продувки (измеренная), мл/мин	38
Время сухой продувки, мин	3
Температура десорбции системы управления влажностью (MCS) (отсоединена), °C	40
Ловушка VOCarb	3000
Давление в ловушке (заданное), кг/м ² (фунт/кв. дюйм)	492 (7)
Начало ГХ	Начало десорбции
Криоконцентрирование	Выключено

2.1. Продувка и улавливание – HP 7695 концентратор и автосамплер (продолжение)

Температура нагрева при десорбции, °C	245
Время десорбции, мин	2
Скорость потока газа-носителя при десорбции (расчетная), мл/мин	9,2
Температура десорбции, °C	250
Утечка пробы	Включена
Время отжига, мин	8
Температура отжига, °C	260
BGB	Выключен
Температура отжига системы управления влажностью MCS, °C	260
AS16	Включен
Температура вентиля AS16, °C	150
Температура линии AS16, °C	150
Aquatek	Выключен

2.2. Газовый хроматограф и интерфейс для летучих соединений – HP 6890

Интерфейс для летучих соединений	VI
Температура ввода, °C	240
Начальное давление, кг/м ² (фунт/ кв. дюйм)	2675 (38)
Начальный поток, мл/мин	8
Соотношение деления	0,2:1
Поток деления, мл/мин	1,6
Общий поток, мл/мин	11,8
Режим экономии газа-носителя	
старт, мин	2,5
при потоке газа-носителя, мл/мин	20

**2.2. Газовый хроматограф и интерфейс для летучих соединений –
HP 6890**
(продолжение)

Колонка HP-VOC (номер по кат. HP 19091R-316) Длина, м Внешний диаметр, мм Внутренний диаметр, мкм Расход потока He, мл/мин в течение 2,25 мин постоянный поток Программа термостата выдерживание в изотерме 3 мин, °C подъем при скорости 10 °C/мин, °C Общее время разгонки, мин	60 0,32 1,8 8–2,5 50 35 до 235 21
---	--

2.3. МСД – HP 5973 с подключением турбомолекулярного насоса

Диапазон сканирования, а. е. м. Смещение напряжения электронного умножителя по отношению к параметру при потоке 2,5 мл/мин, полученному при автонастройке, В Параметры сканирования скорость, мс порог Удерживание растворителя, мин	35–265 400 (итого – 1765В) 3,18 150 1
--	---

2.4. Управление системой и управление данными

Продувка и улавливание TekLink	Управление последовательно- стью Р&Т и параметрами мето- да
ГХ-МСД	Химстанция и высокопроизво- дительное программное обеспе- чение (HP 1701AA)

Результаты и обсуждение

Оптимизация параметров метода

При проведении анализа следовых количеств методом капиллярной хроматографии существуют два принципиально разных способа снижения пределов детектирования системы, один из которых состоит в том, чтобы улучшить чувствительность и селективность ГХ детекторов, а второй – чтобы вводить большее количество пробы в хроматограф. В то время, как чувствительность детекторов продолжает улучшаться, введение большего количества пробы путем применения нетрадиционных методов зачастую могло бы вносить более существенный вклад в понижение общих пределов детектирования системы. В настоящей работе использовались оба подхода при введении пробы летучих органических веществ. Первый состоял в том, чтобы концентрировать летучие вещества продувкой анализируемой воды с улавливанием летучих примесей, а другой – чтобы вводить большее количество анализируемой пробы в капиллярную колонку.

Рабочие параметры отбора пробы методом Р&Т существенно влияют на чувствительность анализа летучих соединений в водной пробе. Kostiainen [8] провел всестороннее изучение влияния на результаты анализа полярных и неполярных органических летучих соединений следующих параметров и режимов отбора проб: объема продувки, температуры пробы, объема пробы, объема сухой продувки, температуры десорбции, времени десорбции, температуры охлажденной ловушки.

Чтобы достичь максимальной чувствительности для некоторых полярных соединений, которые трудно перевести из водного раствора в газовую фазу путем продувки, были оптимизированы параметры системы Р&Т. Приведены в таблице 2 данные основаны на результатах эксперимента и данных, представленных в настоящей публикации.

Система управления влажностью (MCS) и объем продувки

Система управления влажностью (MCS) была отсоединена, чтобы минимизировать потерю растворимых в воде полярных веществ. Поскольку это может увеличивать поступление водных паров в ГХ и МСД, использовалась 3-минутная сухая продувка, чтобы удалить воду из ловушки VOCARB до десорбции. Полный объем сухой продувки был приблизительно 120 мл.

Хотя больший (чем 600 мл) объем продувки был предпочтительнее для анализа полярных летучих соединений, в настоящей работе использовался объем продувки около 400 мл, чтобы избежать проскока соединений типа легких газов, которые слабо поглощаются ловушкой при комнатной температуре.

Время десорбции

Минимальное время десорбции может изменяться в зависимости от типа анализируемого вещества. В данной работе было найдено, что, за 2 мин десорбции (при скорости потока десорбции 9,2 мл/мин и температуре десорбции 250 °C) все 84 соединения, без потерь, переместились от ловушки VOCARB 3000 к ГХ. Это полностью соответствует результатам, полученным Дохирти (Doherty) [9].

Интерфейс для летучих соединений

Десорбируемые соединения поступают в аналитическую колонку через небольшой и инертный интерфейс, специально разработанный для летучих соединений, который пропускает очень точный поток в капиллярную колонку в соотношении деления 0,1:1. В результате большее количество соединений из ловушки поступает в капиллярную колонку. На рис. 1 приведены типичные значения потоков в интерфейсе, которые применялись в настоящей работе.

Интерфейс для летучих соединений – это устройство для ввода пробы, управляемое системой ЭУД, разработанное для сочленения систем подготовки газообразных проб с ГХ. Интерфейс для летучих соединений имеет малый внутренний объем (35 мкл), что сводит дополнительное уширение пиков к минимуму. Интерфейс имеет инертную поверхность, покрытую Silcosteel®, на которой минимизирована адсорбция полярных соединений на поверхности. Интерфейс для летучих соединений также обеспечивает точные значения при малых скоростях потоков и обеспечивает небольшие соотношения деления (от 0,1 до 1) так, чтобы более легко десорбируемые вещества могли поступать в ГХ.

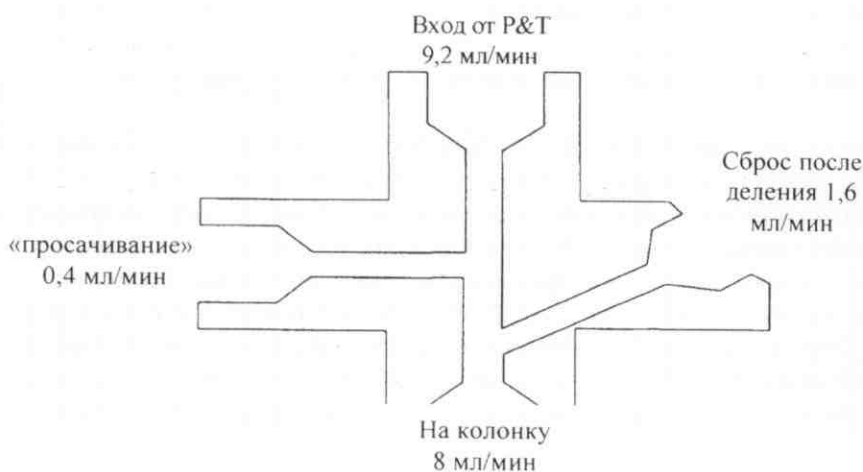


Рис. 1. Диаграмма потоков в интерфейсе для летучих соединений

Применение интерфейса, однако, ограничено возможностью анализа с применением концентрирующих приставок к ГХ и не позволяет производить прямую инъекцию пробы шприцем.

МСД HP 5973

Новые особенности МСД HP 5973:

- улучшенная чувствительность и хроматографические характеристики с новым золотым квадруполем;
- детектор с динодом высокой энергии;
- независимо нагреваемый ионный источник и квадруполь;
- большая скорость сбора данных.

Конец капиллярной колонки подходит непосредственно к ионному источнику, не допуская контакта веществ с активными участками нагретых поверхностей МС интерфейса. Это минимизирует деградацию пробы. Новая конструкция динода высокой энергии, в которой реализована идея вторичного электронного удара, увеличивает чувствительность детектора и срок его службы.

В настоящей работе МСД был настроен на "максимальную чувствительность" методом, разработанным для МСД HP 5973: вначале производилась автонастройка при постоянном потоке гелия 2,5 мл/мин, после чего напряжение электронного умножителя устанавливалось на 400 В выше относительно оптимизированного значения, чтобы еще более увеличить чувствительность детектора. В этом случае интенсивности ионов для большинства веществ увеличились в три – пять раз, поскольку увеличение напряжения на 100–125 В выше полученного в результате автонастройки удваивает интенсивность ионного тока. Все пробы были проанализированы с использованием этих и других параметров МСД, приведенных в таблице 2 (пункт 2.3).

Существующее ограничение, наложенное ЕРА более 10 лет назад, требует соблюдения соотношения интенсивности ионов для 4-бром-фторбензола (BFB) при использовании автонастройки и не позволяет применять повышенные значения напряжений детектора.

Программное обеспечение для автоматической настройки HP МСД химстанции обеспечивает соответствие этим критериям настройки по BFB, хотя чувствительность детектора при этом уменьшается.

Оценка хроматограмм

На рис. 2 приведена хроматограмма по полному ионному току водного пробы, содержащего 84 (от 0,2 до 0,5 ppb) летучих загрязнителя, полученная на колонке HP-VOC с использованием экспериментальных условий, приведенных в таблице 2. Было достигнуто хорошее разрешение с сохранением форм пиков для большинства из 84 анализируемых веществ.

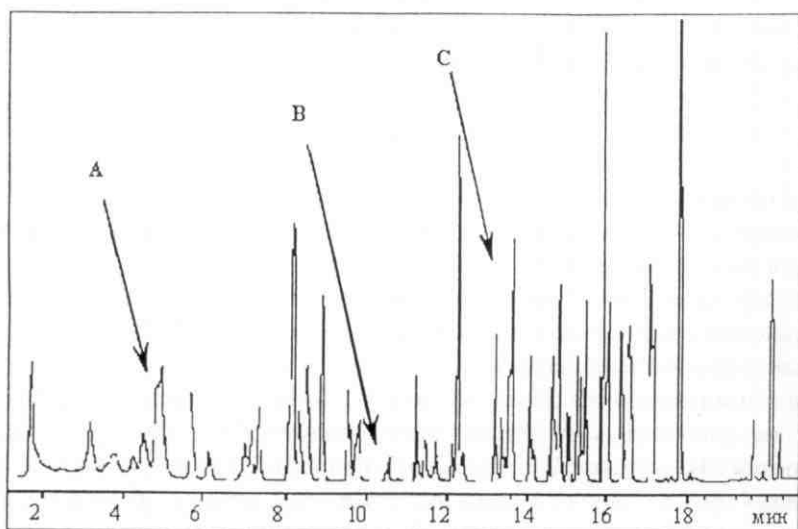


Рис. 2. Хроматограмма по полному ионному току 84 летучих органических загрязнителей в питьевой воде (0,2–0,5 ppb по каждому компоненту).

В таблице 3 представлен список идентифицированных веществ – основных загрязнителей, соответствующих пикам на хроматограмме. В таблице 3, наряду со временами удерживания (RTs), приведены относительные времена удерживания (RRTs), измеренные по отношению к одному из двух внутренних стандартов, ионы которых использовались для количественного определения.

Здесь также приведены значения m/z для ионов, использованных для идентификации анализируемых веществ.

К каждому пробе были сделаны добавки 0,5 ppb суррогатов (BFB и 1,2-дихлорбензола-D4) и два (от 0,5 до 2 ppb) внутренних стандарта, чтобы учесть предпочтения, принятые в разных странах. Так, например, метод US EPA 502.2 определяет использование фторбензола, в то время как европейские ученые предпочитают 1-бром-3-хлорпропан или подобные вещества в качестве внутренних стандартов.

Для точного и прецизионного количественного анализа в ГХ/МС полное хроматографическое разрешение не является необходимым, поскольку для измерения концентраций анализируемых соединений, как правило, выбирают уникальные значения m/z ионов, присущие только данному соединению. Значения масс ионов для количественного анализа, используемые в настоящей работе, выбирали, исходя из следующих соображений. Выбранные ионы должны иметь адекватные интенсивности даже при концентрациях на уровне следов, или иметь умеренные интенсивности в более высоком конце динамического диапазона (чтобы можно было бы избегать насыщения детектора), или быть уникальными для идентификации соединений, которые элюируются смежными пиками, имеющими тот же базовый ион.

**Таблица 3. Типичные летучие соединения, обнаруживаемые
в питьевой воде, времена удерживания и ионы
для количественного анализа**

Пик	Соединения	RT, мин эксп.	RRT (внутр. ст. 1)	RRT (внутр. ст. 2)	Ион для колич. анализа (m/z)	Ионы для кач. анализа (m/z)
1 (внутр. ст. 1)	3-Бром-1-хлорпропан	13,64	1,00	1,53	158	77
2 (внутр. ст. 2)	Фторбензол	8,91	0,65	1,00	96	77
3	Дихлордифторметан	1,85	0,14	0,21	85	87
4	Хлорметан	2,02	0,15	0,23	50	52
5	Винилхлорид	2,12	0,16	0,24	62	64
6	Бромметан	2,44	0,18	0,27	94	96
7	Хлорэтан	2,57	0,19	0,29	64	66
8	Трихлорфторметан	3,20	0,23	0,36	101	103
9	Ацетон	3,73	0,27	0,42	58	43
10	Диэтиловый эфир	3,83	0,28	0,43	59	45
11	1,1-Дихлорэтан	4,28	0,31	0,48	96	61
12	Метилиодид	4,55	0,33	0,51	142	127
13	Акрилонитрил	4,76	0,35	0,53	52	53
14	Аллилхлорид	4,83	0,35	0,54	41	76
15	Метиленхлорид	4,89	0,36	0,55	84	86
16	Сероуглерод	5,00	0,37	0,56	76	
17	Метил-трет-бутиловый эфир	5,71	0,42	0,64	73	57
18	транс-1,2-Дихлорэтен	5,72	0,42	0,64	96	61/98
19	1,1-Дихлорэтан	6,18	0,45	0,69	63	65
20	Пропионитрил	6,58	0,48	0,74	54	52
21	2-Бутанон	6,82	0,50	0,77	43	72
22	Метилакрилонитрил	6,96	0,51	0,78	67	52
23	цис-1,2-Дихлорэтен	7,05	0,52	0,79	96	61/98
24	Метилакрилат	7,30	0,54	0,82	55	85
25	2,2 Дихлорпропан	7,19	0,53	0,81	77	97
26	Хлороформ	7,37	0,54	0,83	83	85

Продолжение таблицы 3

Пик	Соединения	RT, мин эксп.	RRT (внутр. ст. 1)	RRT (внутр. ст. 2)	Ион для колич. анализа (m/z)	Ионы для кач. анализа (m/z)
27	Бромхлорметан	7,41	0,54	0,83	128	49/130
28	Тетрагидрофуран	7,71	0,57	0,87	42	71/72
29	1,1,1-Трихлорэтан	8,08	0,59	0,91	97	99/61
30	1-Хлорбутан	8,17	0,60	0,92	56	49
31	1,2-Дихлорэтан	8,34	0,61	0,94	62	98
32	1,1-Дихлорпропен	8,35	0,61	0,94	75	110/77
33	Четыреххлористый углерод	8,51	0,62	0,96	117	119
34	Бензол	8,56	0,63	0,96	78	77
35	Хлорацетонитрил	9,24	0,68	1,04	75	48
36	Трихлорэтен	9,54	0,70	1,07	95	130/132
37	1,2-Дихлорпропан	9,61	0,70	1,08	63	112
38	Метилметакрилат	9,77	0,72	1,10	69	100
39	2-Нитропропан	9,71	0,71	1,09	43	46
40	Дибромметан	9,76	0,72	1,10	174	95/93
41	Бромдихлорметан	9,84	0,72	1,11	83	85/127
42	4-Метил-2-пентанон	10,51	0,77	1,18	100	58/85
43*	1,1-Дихлорпропанон	10,52	0,78	1,18	43	83
44	цис-1,3-Дибромпропен	10,60	0,78	1,19	75	77/39
45	транс-1,3- Дихлорпропен	11,25	0,82	1,26	75	77
46	Толуол	11,25	0,82	1,26	92	91
47	Этилметакрилат	11,50	0,84	1,29	69	41
48	1,1,2-Трихлорэтан	11,46	0,84	1,29	83	97/85
49	2-Гексанон	11,68	0,86	1,31	43	57
50	1,3-Дибромпропан	11,76	0,86	1,32	76	78
51	Дибромхлорметан	12,12	0,89	1,36	129	127
52	Тетрахлорэтен	12,26	0,90	1,38	164	129/131
53	1,2-Дибромэтан	12,42	0,91	1,40	107	109
54	Хлорбензол	13,20	0,97	1,48	112	77/114
55	1,1,1,2-Тетрахлорэтан	13,26	0,97	1,49	131	133/119
56	Этилбензол	13,40	0,98	1,51	106	91
57	Изомеры п-/м-ксилола	13,57	0,99	1,52	106	91
58	Стирол	14,09	1,03	1,58	104	78
59	о-Ксилол	14,13	1,04	1,59	106	91

Окончание таблицы 3

Пик	Соединения	RT, мин эксп.	RRT (внутр. ст. 1)	RRT (внутр. ст. 2)	Ион для колич. анализа (m/z)	Ионы для кач. анализа (m/z)
60	Бромформ	14,24	1,04	1,60	173	175/254
61	1,1,2,2-Тетрахлорэтан	14,60	1,07	1,64	83	85
62	Изопропилбензол	14,69	1,08	1,65	120	105
63	1,2,3-Трихлорпропан	14,78	1,08	1,66	110	112
64	транс-1,4-Дихлор-2- бутен	14,81	1,09	1,66	53	88
66	Бромбензол	15,10	1,11	1,70	156	77/158
67	н-Пропилбензол	15,28	1,12	1,72	120	91
68	2-Хлортолуол	15,42	1,13	1,73	126	91
69	4-Хлортолуол	15,51	1,14	1,74	126	91
70	1,3,5-Триметилбензол	15,56	1,14	1,75	120	105
71	Пентахлорэтан	15,97	1,17	1,79	167	130
72	трет-Бутилбензол	16,06	1,18	1,80	134	91
73	1,2,4-Триметилбензол	16,10	1,18	1,81	120	105
74	втор-Бутилбензол	16,4	1,20	1,84	134	105
75	1,3-Дихлорбензол	16,53	1,21	1,86	146	111/148
76	4-Изопропилтолуол	16,60	1,22	1,87	134	134/91
77	1,4-Дихлорбензол	16,66	1,22	1,87	146	111/148
79	1,2-Дихлорбензол	17,13	1,26	1,92	146	111/148
80	н-Бутилбензол	17,20	1,26	1,93	134	91
81	Гексахлорэтан	17,86	1,31	2,01	201	166/199
82	1,2-Дибром-3- хлорпропан	18,09	1,33	2,03	157	75/155
83	Нитробензол	18,18	1,33	2,04	77	123/51
84	1,2,4-Трихлорбензол	19,68	1,44	2,21	180	182
85	Нафталин	19,91	1,46	2,24	128	
86	Гексахлорбутадиен	20,10	1,47	2,26	225	260
87	1,2,3-Трихлорбензол	20,34	1,49	2,29	180	182
65 SS	4-Бромфторбензол	14,86	1,09	1,67	95	174/176
78 SS	1,2-Дихлорбензол-d4	17,10	1,25	1,92	152	150

Анализ данных по временам удерживания (таблица 3) показывает, что пики некоторых соединений были частично разрешены или вещества элюировались совместно. На рис.3 представлены хроматографические пики 6-ти

соединений в увеличенном масштабе, полученные путем выделения ионных токов, соответствующих определенным значениям масс из хроматограммы по полному ионному току в течение первых 4 мин элюирования. Из рисунка видно, что пики, соответствующие легким газам с малыми временами удерживания, частично перекрываются. Однако, проблем с количественным определением соединений здесь не возникало, поскольку каждое из веществ определялось по регистрации хроматограммы соответствующей массы, которая была уникальной для данного соединения. Как показано в таблице 4, сходимость (% СКО) площадей пиков для этих соединений находится на уровне ниже 15 %.

Использование ионов для количественного анализа

Внимательное изучение хроматограммы (рис. 2) указывает на потенциальные проблемы при количественном определении веществ в группах пиков А, В и С. Группа А является результатом совместного элюирования четырех веществ (пики 13, 14, 15 и 16), однако, каждое из этих соединений может быть однозначно идентифицировано и легко определено количественно при использовании уникальных для каждого из них ионов. (таблица 3). В случае аллилхлорида (номер 14) и сероуглерода (номер 16), оба соединения имеют высокую интенсивность иона с m/z 76. Однако, аллилхлорид мог быть точно определен количественно при использовании иона с m/z 41, а сероуглерод мог быть определен количественно по высоте хроматографического пика для иона с m/z 76. С другой стороны, группа пиков С на рис. 2 соответствует изомерам *n*- и *m*-ксилола, которые имеют идентичные масс-спектры. Они определены количественно как сумма соединений, и результаты представлены для изомерных пар.

Единственная пара соединений, которая находится в группе В, действительно вызвала затруднения при количественном определении.

Здесь совместно элюировались 4-метил-2-пентанон (номер 42) и 1,1-дихлорпропанон (номер 43). Оба вещества имеют интенсивный ион с m/z 43. Единственное решение этой проблемы состоит в том, чтобы определить соединение под номером 42 по его уникальному иону для количественного анализа m/z 100, а затем определять сумму этих двух соединений по базовым пиками с m/z 43.

Количество соединения под номером 43 было бы представлено в отчете как разность между суммой их концентраций (определенной по иону с m/z 43) и концентрацией соединения под номером 42 (определенного по m/z 100). Присутствие вещества под номером 43 можно установить по его уникальному иону небольшой интенсивности для качественного анализа с m/z 83.

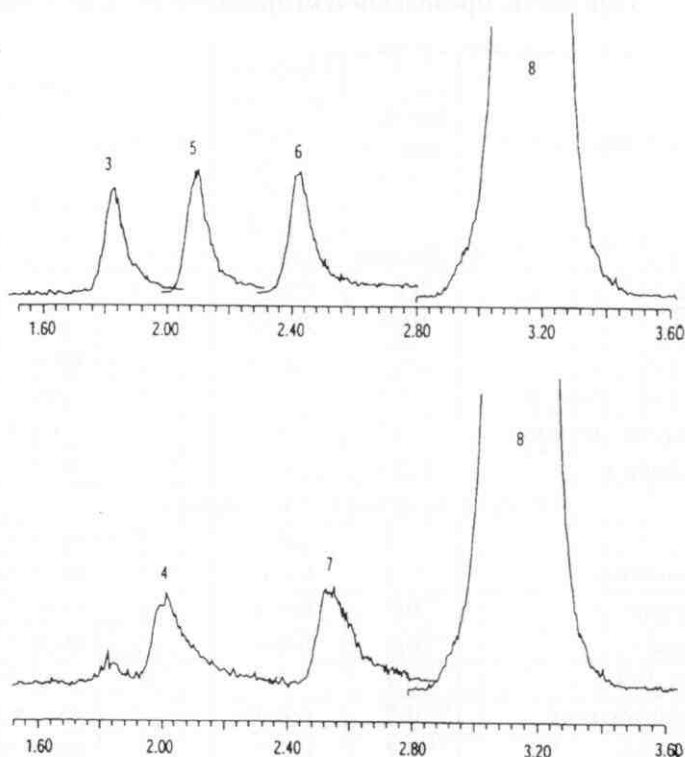


Рис. 3. Хроматограмма, полученная путем выделения ионных токов, соответствующих определенным значениям масс из хроматограммы по полному ионному току в течение первых 4 мин элюирования.

- | | |
|-----------------------------------|------------------------------------|
| 3 – дихлордиформетан (m/z 85), | 6 – бромметан (m/z 94), |
| 4 – хлорметан (m/z 50), | 7 – хлорэтан (m/z 64), |
| 5 – винилхлорид (m/z 62). | 8 – трихлорфторметан (m/z 101). |

Характеристики аналитического метода

Были получены линейные калибровочные зависимости для всех 84 летучих соединений для более чем двух порядков величин концентраций. В программном обеспечении МСД химстанции использовалась опция линейной регрессии (см. таблицу 4). Линейность была превосходной, с коэффициентами корреляции от 0,994 до 0,999 в диапазоне концентраций от 0,01 до 2,00 ppb для большинства летучих соединений и от 0,050 до 5,00 ppb – для легких газов и полярных веществ. Калибровочные зависимости для винилхлорида, хлороформа, изомеров п/м-ксилола и 2-бутанона на рис. 4 были линейными и типичными для классов этих соединений (например, легких газов, галогенсодержащих углеводородов, ароматики и полярной органики).

Таблица 4. Сходимость, пределы детектирования метода и линейность

Пик	Соединения	Концен- трация (ppb)	Пределы детекти- рования метода (ПДМ) (ppb)	СКО (%)	Диапа- зон кон- цен- траций (ppb)	Кэф. коррел- ляции
Легкие газы						
6	Бромметан	0,05	0,023	14,4	0,05-5	0,996
7	Хлорэтан	0,05	0,022	14,0	0,05-5	0,996
4	Хлорметан	0,05	0,020	12,5	0,05-5	0,995
3	Дихлордифторметан	0,05	0,009	5,6	0,05-5	0,995
8	Трихортрифторметан	0,05	0,003	1,9	0,05-5	0,997
5	Винилхлорид	0,05	0,019	12,3	0,05-5	0,994
Летучие полярные соединения						
9	Ацетон	0,1	0,032	10,1	0,02-5	0,994
13	Акрилонитрил	0,1	0,031	10,0	0,02-5	0,997
14	Алликхлорид	0,1	0,024	7,6	0,02-5	0,998
21	2-Бутанон	0,1	0,046	14,5	0,02-5	0,996
16	Сероуглерод	0,1	0,022	7,0	0,02-5	0,997
35	Хлорацетонитрил	0,1	0,039	12,5	0,1-5	0,996
30	1-Хлорбутан	0,1	0,018	5,9	0,02-5	0,998
64	транс-1,4-Дихлор-2- бутен	0,1	0,027	8,7	0,02-5	0,997
43	1,1-Дихлорпропанон	0,1	0,024	7,6	0,1-5	0,995
10	Диэтиловый эфир	0,1	0,030	9,6	0,02-5	0,997
47	Этилметакрилат	0,1	0,031	10,0	0,02-5	0,997
81	Гексахлорэтан	0,1	0,024	7,6	0,02-5	0,998
49	2-Гексанон	0,1	0,033	10,5	0,02-5	0,996
17	Метил-трет-бутиловый эфир	0,1	0,033	10,6	0,02-5	0,998
24	Метилакрилат	0,1	0,029	9,2	0,02-5	0,997
22	Метилакрилонитрил	0,1	0,028	9,0	0,02-5	0,997
12	Метилиодид	0,1	0,032	10,3	0,02-5	0,998
38	Метилметакрилат	0,1	0,038	12,2	0,02-5	0,997
42	4-Метил-2-пентанон	0,1	0,042	13,4	0,05-5	0,996
83	Нитробензол	0,1	0,032	10,3	0,1-5	0,996
39	2-Нитропропан	0,1	0,049	15,6	0,02-5	0,996
71	Пентахлорэтан	0,1	0,025	8,1	0,02-5	0,998
20	Пропионитрил	0,1	0,049	15,5	0,02-5	0,996
28	Тетрагидрофуран	0,1	0,021	6,8	0,1-5	0,996

Продолжение таблицы 4

Пик	Соединения	Концентрация (ppb)	Пределы детектирования метода (ПДМ) (ppb)	СКО (%)	Диапазон концентраций (ppb)	Коэф. корреляции
Летучие ароматические и галогенсодержащие углеводороды						
34	Бензол	0,05	0,010	6,6	0,01-2	0,999
66	Бромбензол	0,05	0,012	7,6	0,01-2	0,998
27	Бромхлорметан	0,05	0,010	6,5	0,01-2	0,999
41	Бромдихлорметан	0,05	0,010	6,4	0,01-2	0,998
60	Бромформ	0,05	0,010	6,7	0,01-2	0,999
80	n-Бутилбензол	0,05	0,013	8,0	0,01-2	0,998
74	втор-Бутилбензол	0,05	0,011	7,1	0,01-2	0,998
72	трет-Бутилбензол	0,05	0,015	9,8	0,01-2	0,998
33	Четыреххлористый углерод	0,05	0,010	6,6	0,01-2	0,999
54	Хлорбензол	0,05	0,008	5,0	0,01-2	0,999
26	Хлороформ	0,05	0,010	6,3	0,01-2	0,999
68	2-Хлортолуол	0,05	0,009	5,7	0,01-2	0,998
69	4-Хлортолуол	0,05	0,009	6,0	0,01-2	0,998
51	Дибромхлорметан	0,05	0,010	6,4	0,01-2	0,998
82	1,2-Дибром-3-хлорпропан	0,05	0,016	10,4	0,05-2	0,998
53	1,2-Дибромэтан	0,05	0,010	6,1	0,01-2	0,999
40	Дибромметан	0,05	0,010	6,5	0,01-2	0,998
79	1,2-Дихлорбензол	0,05	0,012	7,4	0,01-2	0,998
75	1,3-Дихлорбензол	0,05	0,005	3,3	0,01-2	0,998
77	1,4-Дихлорбензол	0,05	0,006	3,6	0,01-2	0,998
19	1,1-Дихлорэтан	0,05	0,010	6,5	0,01-2	0,999
31	1,2-Дихлорэтан	0,05	0,010	6,3	0,01-2	0,999
11	1,1-Дихлорэтен	0,05	0,010	6,6	0,01-2	0,998
23	цис-1,2-Дихлорэтен	0,05	0,010	6,6	0,01-2	0,999
18	транс-1,2-Дихлорэтен	0,05	0,008	5,3	0,01-2	0,999
37	1,2-Дихлорпропан	0,05	0,013	8,1	0,01-2	0,998
50	1,3-Дихлорпропан	0,05	0,017	11,1	0,01-2	0,998
25	2,2-Дихлорпропан	0,05	0,010	6,2	0,01-2	0,998
32	1,1-Дихлорпропен	0,05	0,008	5,2	0,01-2	0,999
44	цис-1,3-Дихлорпропен	0,05	0,011	6,9	0,01-2	0,998

Окончание таблицы 4

Пик	Соединения	Концентрация (ppb)	Пределы детектирования метода (ПДМ) (ppb)	СКО (%)	Диапазон концентраций (ppb)	Коеф. корреляции
45	транс-1,3-Дихлорпропен	0,05	0,011	6,9	0,01-2	0,998
56	Этилбензол	0,05	0,008	5,3	0,01-2	0,998
86	Гексахлорбутадиен	0,05	0,012	7,7	0,01-2	0,998
15	Метиленхлорид	0,05	0,010	6,6	0,01-2	0,998
62	Изопропилбензол	0,05	0,011	7,1	0,01-2	0,998
67	n-Пропилбензол	0,05	0,009	5,7	0,01-2	0,998
76	4-Изопропилтолуол	0,05	0,011	7,2	0,01-2	0,998
85	Нафталин	0,05	0,013	8,1	0,01-2	0,998
58	Стирол	0,05	0,013	8,2	0,01-2	0,998
55	1,1,1,2-Тетрахлорэтан	0,05	0,010	6,1	0,01-2	0,999
61	1,1,2,2-Тетрахлорэтан	0,05	0,012	7,5	0,01-2	0,998
52	Тетрахлорэтен	0,05	0,008	5,0	0,01-2	0,999
46	Толуол	0,05	0,008	5,0	0,01-2	0,999
87	1,2,3-Трихлорбензол	0,05	0,014	8,7	0,01-2	0,998
84	1,2,4-Трихлорбензол	0,05	0,011	7,3	0,01-2	0,998
29	1,1,1-Трихлорэтан	0,05	0,008	5,1	0,01-2	0,998
48	1,1,2-Трихлорэтан	0,05	0,014	9,1	0,01-2	0,999
36	Трихлорэтен	0,05	0,009	6,0	0,01-2	0,998
63	1,2,3-Трихлорпропан	0,05	0,015	9,2	0,01-2	0,999
73	1,2,4-Триметилбензол	0,05	0,010	6,1	0,01-2	0,998
70	1,3,5-Триметилбензол	0,05	0,006	4,1	0,01-2	0,998
59	o-Ксилол	0,05	0,011	6,7	0,01-2	0,998
57	Изомеры п/м-ксилола	0,05	0,009	5,9	0,02-4	0,998

Чтобы оценить сходимость и пределы детектирования метода (ПДМ), были проанализированы данные семи параллельных хроматографических анализов стандартного раствора с низкой концентрацией (от 0,05 до 0,10 ppb). Как можно видеть из таблицы 4, результаты сходимости для этих 84 соединений были превосходными, в пределах значений от 10 до 16 % относительного стандартного отклонения (% СКО).

ПДМ, точное значение предела детектирования, может также быть определено умножением значения коэффициента Стьюдента t для 99 %-ного доверительного интервала на стандартное отклонение этих семи параллельных анализов ($MDL = 3,14 \times \text{стандартное отклонение}$). ПДМ для этих 84 соединений находятся в пределах от 0,005 до 0,05 ppb, как это показано в таблице 4.

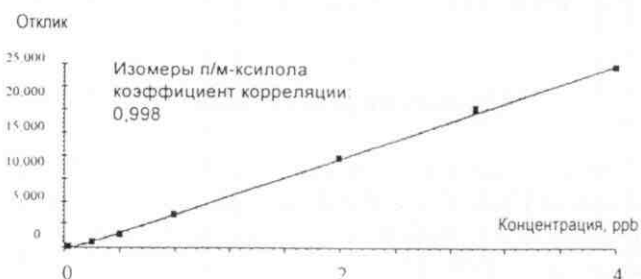
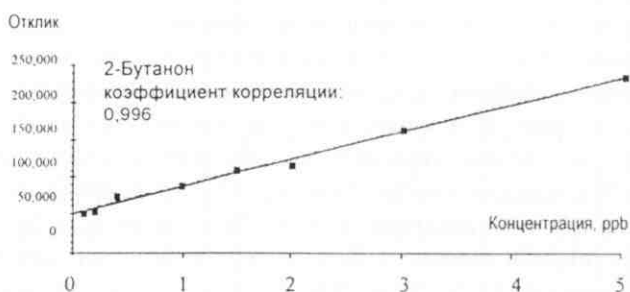


Рис. 4. Типичные калибровочные зависимости.

Для побочных продуктов, возникающих при дезинфекции воды (хлороформа, бромдихлорметана, дибромхлорметана и бромоформа), была достигнута хорошая сходимость (6 % СКО) и низкие значения ПДМ (менее 0,01 ppb). Подобные результаты были получены также для других подобных соединений или обладающих сходной летучестью при продувке водного раствора азотом. Аналогичная картина наблюдалась и для ароматических соединений, сходимость результатов (% СКО) для которых была ниже 10 %, а значения ПДМ находились между 0,01 и 0,02 ppb. Диапазоны концентраций соответствующих ПДМ для легких газов находились в диапазоне от 0,008 до 0,023 ppb, с несколько меньшей схожимостью (5–14 % СКО). Этот результат не был неожиданным из-за асимметричной формы пика, которая затрудняет интегрирование в автоматическом режиме.

Полярные соединения можно разделить на две группы: вещества, которые не растворимы в воде и которые легко покидают водный раствор при продувке, и соединения, которые растворимы в воде и поэтому неохотно покидают водную среду. Вторая группа включает в себя акрилонитрил (номер 13), 2-бутанон (номер 21), хлорацетонитрил (номер 35), нитропропан (номер 39), нитробензол (номер 83), пропионитрил (номер 20) и тетрагидрофуран (номер 28). ПДМ этих соединений выше (от 0,03 до 0,05 ppb), и сходимость имеет более низкие значения (10–15 % СКО). Эти вещества элюируются в виде широких несимметричных пиков, которые затрудняют интегрирование.

Другой характеристикой аналитического метода может быть оценка эффективного предела количественного определения соединений. Если на хроматограмме по отдельному иону, полученной из хроматограммы по полному ионному току, присутствует пик определяемого соединения в соотношении сигнал/шум более 5:1, можно считать, что соединение достоверно определяется при данной концентрации. Пользуясь таким определением, можно заключить, что все 84 летучих соединения могут быть обнаружены на уровне 0,10 ppb; 80 из этих 84 могут быть обнаружены на уровне 0,05 ppb (исключения — пропионитрил, хлорацетонитрил, нитропропан и нитробензол); 66 из 84 веществ могут быть обнаружены на уровне 0,01 ppb (исключения составляют 4 легких газа, 12 полярных растворителей и 1,2-дибромхлорпропан).

Сравнение результатов

Г. Ворд [10] сравнил данные точности и сходимости для метода EPA 524.2 с использованием ГХ/МС с ионной ловушкой из его лаборатории — с данными, сообщенными EPA. Результаты Г. Ворда были сопоставимы с результатами, приведенными EPA[3].

Однако, данные Г. Ворда, обладая сравнимым уровнем сходимости, оказались в 5–10 раз хуже значений ПДМ для 84 веществ, приведенных в настоящей работе, полученных с помощью квадрупольного масс-спектрометра HP-5973. Полученные нами значения ПДМ для упомянутых соединений ока-

зались также существенно лучше аналогичных данных, опубликованных EPA для масс-спектрометров с ионными ловушками, так и других квадрупольных МСД (сравнение данных таблицы 4 с таблицами 4–7 в публикации [3]).

Для простоты сравнения, сходимость, а также значения ПДМ для результатов нескольких "трудно анализируемых" полярных соединений, приводятся в таблице 5. Так, значение MDL для 2-бутанона составляло 0,48 ppb при использовании МС с ионной ловушкой, что в 10 раз больше, по сравнению с результатами, полученными нами. Аналогично, и данные по сходимости, и ПДМ были лучше для пентахлорэтана. Эти преимущества аналитической системы могут быть объяснены меньшими потерями анализируемых веществ, связанными с большей общей инертностью системы, а также большей чувствительностью квадрупольного МСД.

Таблица 5. Сравнение сходимости и пределов детектирования

Пик	Соединение	МС с ионной ловушкой		HP 5973 МСД	
		% СКО	ПДМ, пг/л	% СКО	ПДМ, пг/л
13	Акрилонитрил	8,7	0,22	10,0	0,031
21	2-Бутанон	5,6	0,48	14,5	0,046
35	Хлорацетонитрил	4,7	0,12	14,7	0,047
49	2-Гексанон	12	0,39	12,5	0,039
83	Нитробензол	18	1,20	12,3	0,039
71	Пентахлорэтан	20	0,14	8,1	0,025
28	Тетрагидрофуран	13	1,60	14,1	0,044

Закключение

С помощью аналитической системы ГХ/МСД HP 6890/5973 с продувкой и улавливанием P&T, а также новым интерфейсом VI для летучих соединений, были проанализированы восемьдесят четыре летучих загрязнителя в питьевой воде. Параметры испытаний были оптимизированы, чтобы обеспечить максимальную чувствительность, линейность и сходимость результатов. Система продемонстрировала большую чувствительность и оказалась более инертна к активным соединениям и не теряла производительности при более высоком потоке через колонку (для меньшего отношения деления и большего объема вводимой пробы), чем предыдущие системы.

Линейность для всех 84 соединений была превосходной – с коэффициентами корреляции от 0,994 до 0,999. Сходимость результатов сопоставима с таковой по методу EPA 524.2. СКО составляет величину менее 10 % для большинства анализируемых веществ и менее 20 % – для активных и трудно летучих соединений. Пределы детектирования метода для большинства веществ находятся ниже 0,05 ppb, что ниже значений, сообщенных в методе EPA 524.2 и цитируемой литературе.

1. *Tomlin Clive*, ed (1994), The Pesticide Manual, Tenth Edition, British Crop Protection Council, Surry, UK.
2. *Miller R. W.*, This is Codex Alimentarius, Secretariat of the Joint FAO/WHO Food Standards Programme, Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome.
3. *McMahon B. M. and Hardin N. F. eds.* (1994), Pesticide Analytical Manual, Voll, Third Edition, U.S. Food and Drug Administration, Washington, DC.
4. *Lee S. M., Papathakis M. L., Feng H.-M. C., Hunter G. G., and Can J. E.* (1991), Fresenius' A. Anal Chem 339, 376–383.
5. *Fillion J., Hindle R., Lacroix M., and Selwyn J.* (1995), J AOAC Int 78, 1252–1266.
6. *Working Group* on Development and Improvement of Residue-analytical Methods (1996), Analytical Methods for Pesticide Residues in Food-stuffs, General Inspectorate for Health Protection, Ministry of Public Health, Welfare & Sport, The Netherlands.
7. *Luke M. A., Froberg J. E., Doose G. M., Masumoto H. T.* (1981), J Assoc Off Anal Chem 64, 1187–1195.
8. *Stan H. J., ed.* (1995), Analysis of Pesticides in Ground and Surface Water II, Springer-Verlag, Berlin, Germany.
9. *Wagner R. E., Kotas W., and Yogis G. A., eds.* (1994), Guide to Environmental Analytical Methods, 2nd Edition Genium, Schenectady, NY.
10. *U.S. Environmental Protection Agency*, Test Methods for Evaluating Solid Waste, SW-846, Draft Method 8085: Pesticides by GC/AED.
11. *Colbom T., Dumanoski D., and Myers J. P.* (1996), Our Stolen Future, Penguin, New York, NY.
12. *Food Quality Protection Act* of 1996, Public Law 104–170, Congressional Record pp. H8127–H8141.
13. *Safe Drinking Water Act Amendments* of 1996, Public Law 104–182, Congressional Record pp. H9680–H9700.
14. *Pesticide Data Program* Annual Summary Calendar Year 1994, U.S. Department of Agriculture, Agricultural Marketing Service, Washington, DC.
15. *Luke M. A., Froberg J. E., Doose G. M., and Masumoto H. T.* (1981), J Assoc Off Anal Chem 64, 1187–1195.
16. *Luk, M. A., and Doose G. M.* (1983), Bull Environ Contamin Toxicol 30, 110–116.
17. *Sawyer L. D.* (1985), J Assoc Off Anal Chem 68, 64–71.
18. *Wylie P. L., Phillips R. J., Klein K. J., Thompson M. Q., and Hermann B. W.* (1991), J High Resol Chromatog 14, 649–655.
19. *The controlled speed injector* is available from Gerstel US, 1510 Caton Center Dr., Baltimore, MD 21227 USA.
20. *Hoffmann A. and Sponholz W.* (March 1997), American Laboratory, 22–23.

Copyright © 1997 Hewlett-Packard Company

Printed in USA 5/97

(23) 5965-8105E

Перевод настоящей публикации осуществлен на русский язык в 1999 г. специалистами фирмы “АЛСИ”.

Hewlett-Packard не несет ответственности за ошибки, содержащиеся в тексте опубликованной статьи, или за несущественные (косвенные) потери, связанные с терминологическими расхождениями в обозначениях оборудования, технических характеристик, использованных материалов.

Мы с благодарностью примем пожелания и критические замечания наших читателей.

Фирма “АЛСИ” – официальный дистрибьютор Hewlett-Packard
по аналитическому оборудованию в Украине.

Адрес: Украина, 02049, г. Киев, ул. Шовкуненко,
8/20, кв. 51.

Тел/факс: (044) 246-10-40, 417-49-97,
245-32-24, 276-75-05,
276-21-20.

Фирма выполняет услуги:

- Поставку, установку, обучение, гарантийное и постгарантийное обслуживание аналитического оборудования Hewlett-Packard.
- Поставку лабораторного оборудования и химических реактивов.