

Уменьшение погрешностей хроматографического анализа методами внешнего стандарта и стандартной добавки за счет использования дополнительных стандартов

И.Г. Зенкевич*, Д.В. Прокофьев

Санкт-Петербургский государственный университет, 198504, Российская Федерация, в. С.-Петербург, Университетский просп., 26

**Адрес для переписки: Зенкевич Игорь Георгиевич, E-mail: izenkevich@mail15.com*

Поступила в редакцию 19 октября 2015 г., после доработки – 16 ноября 2015 г.

Три из известных методов количественного газохроматографического анализа (внешнего стандарта, абсолютной градуировки и стандартной добавки) в наибольшей степени «чувствительны» к воспроизводимости дозирования проб. Неконтролируемые потери компонентов проб во время этой операции закономерно приводят к увеличению как случайных, так и систематических погрешностей определений. Охарактеризованы модификации методов внешнего стандарта и стандартной добавки, заключающиеся во введении дополнительных стандартов в анализируемые образцы. Важно, что на химическую природу таких стандартов нет никаких ограничений, так как они необходимы только для вычисления относительных площадей пиков. Все вычисления далее проводят не с абсолютными, а с относительными площадями хроматографических пиков. Специальными экспериментами показано, что относительные стандартные отклонения относительных площадей пиков в 6-38 раз меньше, чем значения аналогичных статистических характеристик абсолютных площадей. Это позволяет проводить количественные определения с приемлемой точностью даже в условиях низкой воспроизводимости дозирования. Для выявления потерь проб на стадии дозирования предложено использовать гистограммы распределения площадей хроматографических пиков. Для их построения число параллельных определений должно быть не менее 20. Приведены расчетные соотношения для модифицированных методов внешнего стандарта и стандартной добавки с использованием дополнительных стандартов, в том числе для получения оценок случайных составляющих погрешностей определений.

Ключевые слова: Хроматография, количественный анализ, метод внешнего стандарта, метод стандартной добавки, невоспроизводимость дозирования, применение дополнительных стандартов.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2015, vol. 19, no. 4, pp. 302-309

DOI: 10.15826/analitika.2015.19.4.007

Decreasing the chromatographic quantitation uncertainty using the external standard and standard addition methods with additional standards

Igor G. Zenkevich*, Denis V. Prokofiev

St. Petersburg State University, Universitetskii prosp., 26, St. Petersburg, 198504, Russian Federation

**Address for correspondence: Igor G. Zenkevich, E-mail: izenkevich@yandex.ru*

Received 19 October 2015, after revision – 16 November 2015

There are three methods from the known methods of the quantitative chromatographic analysis (external standard, absolute calibration, and standard addition) that are most “sensitive” to the reproducibility of the sample injection. Non-controlled constituents losses of the injected samples lead to the increase of both random and systematic errors of the results. The modifications of external standard and standard addition methods with the use of additional standards were characterized. It is important to note that there are no restrictions on the chemical origin of such standards, so far as they are required for calculation of the relative peak areas only. All calculations were conducted not with absolute, but with relative peak areas. Relative standard deviations of the relative peak areas were 6-38 times less than those of absolute peak areas, which was established in the result of special experiments. This allowed quantitation with the appropriate

precision even at the low reproducibility of the injection. The use of histograms for the peak areas was recommended for revealing the losses of samples during injection. However, their application required at least 20 parallel experiments. The equations for calculations, including those for evaluations of values of possible errors, were presented for modified methods of external standard and standard addition supported with additional standards.

Keywords: Chromatography, quantification, external standard, standard addition, injection irreproducibility, application of additional standards

ВВЕДЕНИЕ

Одно из основных применений хроматографических методов состоит в проведении количественных определений с использованием различных методов количественного анализа: внешнего стандарта, абсолютной градуировки, стандартной добавки, внутреннего стандарта и внутренней нормализации [1, 2]. Каждый из этих методов может быть реализован в нескольких вариантах, но общим условием трех первых является необходимость обеспечения максимальной абсолютной воспроизводимости дозирования анализируемых проб в хроматограф для достижения воспроизводимости абсолютных площадей пиков и снижения случайных составляющих погрешностей определений. По этой причине современные рекомендации чаще всего предполагают использование автоматических дозаторов, что минимизирует влияние «человеческого фактора», проявляющегося, в том числе, в трудно контролируемых потерях анализируемых проб при их дозировании в хроматограф [3].

«Традиционный» вариант метода внешнего стандарта подразумевает анализ целевого образца (для упрощения изложения будем говорить о растворах) и внешнего стандарта. При равенстве дозируемых в хроматограф количеств каждого из образцов, $v_x = v_{ст}$, вычисления проводят по простейшему уравнению (1):

$$C_x = C_{ст} S_x / S_{ст}, \quad (1)$$

где C_x и $C_{ст}$ – концентрации определяемого компонента в двух образцах, S_x и $S_{ст}$ – соответствующие площади пиков.

Поскольку относительная погрешность задания концентрации стандарта, $\delta C_{ст}$, существенно меньше относительных погрешностей определения статистически независимых площадей хроматографических пиков δS_x и $\delta S_{ст}$, то, для оценки относительной погрешности результата определений δC_x , используют следующее соотношение:

$$\delta C_x \approx [\delta S_x^2 + \delta S_{ст}^2]^{1/2}. \quad (2)$$

При обычных характеристиках воспроизводимости газохроматографического дозирования вручную (ориентировочно на уровне $\pm 3\%$) оценка случайной составляющей ожидаемой относительной погрешности результатов составляет $\pm 4.2\%$. Однако если воспроизводимость дозирования по тем или иным причинам снижается, то относитель-

ные погрешности δC_x существенно возрастают. Такая проблема возникла, например, при выполнении студенческих работ по газовой хроматографии в Ресурсном образовательном центре по направлению «Химия» при Институте химии СПбГУ. Микрошприцы, которыми осуществляли дозирование проб в течение длительного времени, теряют герметичность, что в итоге проявилось в неприемлемых результатах количественных определений. Особые сложности в работе вызывает то, что выявление потерь проб при дозировании в хроматограф образцов с неизвестными содержаниями определяемых компонентов представляет собой достаточно сложную задачу.

Сходными проблемами характеризуется и метод стандартной добавки. Его базовый вариант предполагает анализ исходного образца и образца с добавленным к нему известным количеством определяемого компонента:

$$M_x = M_{доб} S_x / [S_{x+доб} - S_x] = M_{доб} / [S_{x+доб}/S_x - 1], \quad (3)$$

где M_x и $M_{доб}$ – массы определяемого компонента в образце и стандартной добавки, S_x и $S_{x+доб}$ – площади пиков компонента до и после добавки.

Соотношение для оценки случайной составляющей относительной погрешности этого метода представляет собой произведение того же корня из суммы квадратов относительных стандартных отклонений площадей пиков, что и в формуле (2), и сомножителя, учитывающего относительную величину добавки по сравнению с определяемым содержанием аналита [4]:

$$\delta M_x \approx [S_{x+доб} / (S_{x+доб} - S_x)] \times [\delta S_x^2 + \delta S_{x+доб}^2]^{1/2}. \quad (4)$$

Таким образом, точность «традиционных» вариантов методов внешнего стандарта и стандартной добавки чрезвычайно чувствительна к неконтролируемым потерям проб при их дозировании в хроматограф, что может приводить к неприемлемо большим погрешностям определений. Следовательно, в подобных случаях оба этих метода нуждаются в модификациях с целью компенсации погрешностей, обусловленных случайными вариациями дозируемых количеств аналитов. Способы таких модификаций, основанные на использовании дополнительных внутренних стандартов, в хроматографии формально известны, но они не получили широкого распространения и, более того, их упоминают неоправданно редко. В частности, описание использования дополнительных стандартов можно найти в монографии [1], однако принятая в этом

руководстве система обозначений крайне сложна и неудобна для восприятия. Применение дополнительных стандартов обсуждается в отдельных оригинальных публикациях [5] и даже методических руководствах [6], но такие примеры, обычно не отраженные в ключевых словах, трудно выявлять с использованием информационно-поисковых систем сети Интернет.

Таким образом, основное предназначение настоящей работы заключается не столько в описании новых вариантов количественного хроматографического анализа, сколько в систематизации и классификации их возможностей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление модельных образцов. Модельные образцы состояли из двух компонентов, один из которых условно рассматривали как определяемый, а второй – как дополнительный внутренний стандарт. Растворы смесей хлорбензола (условно неизвестный компонент, 50 и 100 мкл) и 1,2,4-триметилбензола («Ч», для хроматографии, дополнительный внутренний стандарт, 50 мкл) в 2 мл изопропилового спирта (Вектон, Санкт-Петербург) готовили по объему (образец № 1). Образец № 2 состоял из изопентилового спирта (условно неизвестный компонент, 50 и 100 мкл) и 1-гексанола («Ч», дополнительный внутренний стандарт, 50 мкл) в таком же объеме изопропилового спирта. Концентрации всех аналитов и стандартов пересчитывали в массо-объемные единицы (мг/мл) с учетом их плотностей при комнатной температуре. Определяемые компоненты и стандарты дозировали шприцем МШ-50, растворитель – медицинским шприцем объемом 2 мл.

Условия хроматографического анализа. Хроматографический анализ образцов проводили на хроматографе Кристалл 5000.2 с пламенно-ионизационным детектором (ПИД) с использованием колонки ВРХ-1 длиной 10 м, внутренним диаметром 0.53 мм, толщина пленки неподвижной фазы 2.65 мкм. Режим анализа: изотерма 120 °С, газ-носитель азот, объемная скорость 4.5 мл/мин (линейная скорость 44.2 см/с), сброс 5.0 : 1, температура испарителя 150 °С, температура детектора 200 °С. При моделировании низкой воспроизводимости дозирования использовали сильно изношенный микрошприц МШ-1 (АО «Цвет», г. Дзержинск), активно эксплуатировавшийся студентами в течение приблизительно года при выполнении практических работ по хроматографии в Ресурсном образовательном центре по направлению «Химия» при Институте химии СПбГУ. Моделирование «нормальной» воспроизводимости дозирования проводили с использованием нового микрошприца «Газохром-101»¹, объем дозируемых проб 0.5 мкл.

Построение гистограмм и статистическую обработку данных проводили с использованием программного обеспечения Excel (Microsoft Office 2010). Число параллельных определений составляло не менее 20.

В предварительных экспериментах по характеристике применения дополнительных внутренних стандартов в методах внешнего стандарта и стандартной добавки принимали участие к.х.н. А.А. Макаров и аспирант А.А. Павловский.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для характеристики возможных проблем, возникающих в результате неконтролируемых потерь анализируемых проб во время их дозирования в хроматограф, целесообразно рассмотреть данные табл. 1, представляющие собой значения площадей пиков, измеренные для проб, последовательно дозируемых с использованием недостаточно герметичного (раздел таблицы «низкая воспроизводимость») и ранее не использовавшегося шприцев (раздел «нормальная воспроизводимость»).

Вариации непосредственно измеряемых площадей пиков хлорбензола (условно определяемый компонент) и псевдокумола, т.е. отношения их максимальных и минимального значений при низкой воспроизводимости дозирования могут достигать 13-16 раз (верхняя часть таблицы). Обычная статистическая обработка этих данных с вычислением средних значений и их стандартных отклонений показывает, что коэффициенты вариации (относительные стандартные отклонения) достигают 53 %, что неприемлемо. Исключение части результатов как возможных выбросов нерационально, так как большинство критериев базируется на предположении о нормальности распределения, а в данном случае оно не выполняется [7-9]. В связи с этим представляет интерес, каким еще способом кроме вычисления отношений максимального и минимального значений можно охарактеризовать полученные выборки S_i с целью выявления потерь проб при их дозировании.

Такой тест на их асимметрию как отношение стандартных отклонений величин S_i больших и меньших средних, $[\alpha = s(S > S_{\text{средн}}) / s(S < S_{\text{средн}})]$ [10], в данном случае оказывается неинформативным: величины α составляют 0.97 и 1.08 для хлорбензола и псевдокумола, соответственно, т.е. незначительно отличаются от единицы. Более полезным и, главное, наглядным оказывается построение гистограмм, характеризующих распределение значений S_i в диапазоне их вариаций. Именно гистограммы оказались наиболее эффективным способом контроля распределения справочных значений газохроматографических индексов удерживания

1 Авторы считают необходимым специально отметить, что моделирование низкой и «нормальной» воспроизводимости в настоящей работе никак не

связано с торговыми марками использованных микрошприцев или их изготовителями, а обусловлено только сроками их предшествующей эксплуатации.

Таблица 1

Примеры выборок площадей пиков определяемых компонентов, дополнительных стандартов и относительных площадей пиков, соответствующие различной воспроизводимости дозирования проб

Компонент	Значения S_i или $S_i/S_{\text{доп. ст}}$	Среднее значение	Стандартное отклонение	Относительное стандартное отклонение, δ , %
Низкая воспроизводимость				
Хлорбензол	20040, 31018, 16530, 13822, 31945, 11068, 35003, 32016, 18126, 13739, 18138, 21250, 26148, 31400, 2763, 10476, 32203, 28011, 3896, 23477, 5603, 6079	19670	10351	$\delta_1 = 53$
Псевдокумол	22078, 34317, 18522, 15325, 36375, 12214, 39399, 35770, 20207, 15577, 20408, 23898, 29498, 35870, 3033, 11932, 36578, 31578, 4282, 26178, 6299, 7025	22107	11690	$\delta_1 = 53$
Отношения площадей пиков хлорбензола и псевдокумола	0.91, 0.90, 0.89, 0.90, 0.88, 0.91, 0.89, 0.90, 0.90, 0.88, 0.89, 0.89, 0.89, 0.88, 0.91, 0.88, 0.88, 0.89, 0.91, 0.90, 0.89, 0.87	0.89	0.01	$\delta_2 = 1.4$
Отношение δ_1 / δ_2				38
«Нормальная» воспроизводимость				
Изопентанол	35578, 35179, 36089, 35718, 35116, 37412, 37147, 36795, 38041, 37944, 37340, 38120, 37924, 38645, 38455, 39064, 38684, 38560, 38557, 39303, 38391, 39240	37605	1323	$\delta_1 = 3.5$
1-Гексанол	39449, 39001, 40044, 39693, 38973, 41423, 41182, 40778, 42162, 42131, 41353, 42301, 42030, 42948, 42676, 43364, 42815, 42827, 42746, 43499, 42603, 43479	41704	1461	$\delta_1 = 3.5$
Отношения площадей пиков изопентанола и 1-гексанола	0.90, 0.90	0.90	0.00	$\delta_2 = 0.1$
Отношение δ_1 / δ_2				35

одних [11]. На рис. 1. приведены такие гистограммы для хлорбензола (а) и псевдокумола (б) при низкой воспроизводимости дозирования. Шаг гистограмм целесообразно выбирать пропорциональным диапазону вариаций и числу измерений, поэтому в случае (а) он равен 10×10^4 мВ×мс, а в случае (б) – 5×10^4 мВ×мс. Для оценки числа интервалов для построения гистограмм, при необходимости, можно воспользоваться известными методами, например правилом Стёрджеса [12].

Из таких гистограмм следует, что в случае низкой воспроизводимости дозирования их интервалы, соответствующие наибольшим значениям S_i , содержат наибольшее число значений по сравнению с другими интервалами, «заселенность» которых по мере уменьшения площадей более или менее равномерно уменьшается. По-видимому, именно такое асимметричное распределение и характеризует неконтролируемые потери проб при их дозировании.

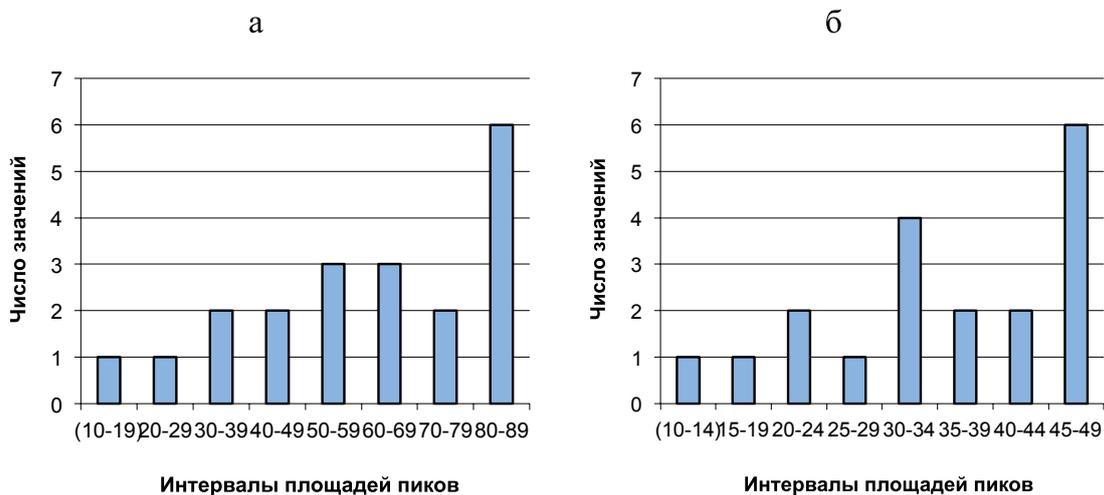


Рис. 1. Гистограммы, характеризующие распределение площадей пиков хлорбензола (а) и псевдокумола (б) при низкой воспроизводимости дозирования проб. Шаг гистограмм: а – 10×10^4 мВ×мс, б – 5×10^4 мВ×мс

Нижняя часть табл. 1 относится к данным, полученным при «нормальной» воспроизводимости площадей пиков. Отношения максимального и минимального значений в полученных выборках уменьшаются до ~1.1, но отношения стандартных отклонений значений S_i больших и меньших средних [10] в данном случае составляют 0.63 для обоих аналитов, т.е. подтверждают некоторую асимметрию выборок данных (у величин меньших средних значений разброс несколько больше). При построении гистограмм, приведенных на рис. 2 для изопентанола (условно определяемый компонент) и 1-гексанола, ширина интервалов индексов была уменьшена до 1×10^4 мВ×мс. Главное же, что наибольшее количество значений S_i попадает не в интервал, соответствующий наибольшим величинам (как на рис. 1), а в следующий за ним, т.е. распределение в целом становится более симметричным.

Следовательно, для выявления неконтролируемых потерь дозируемых проб при их хроматографическом анализе можно рекомендовать построение гистограмм распределения площадей пиков.

Однако такой способ требует параллельного дозирования не менее 20 проб.

Статистическая обработка данных нижней части табл. 1, показывает, что коэффициенты вариации в данном случае составляют 3.5 %, что соответствует типичному уровню воспроизводимости «ручного» дозирования проб в газовой хроматографии. Таким образом, в зависимости от надежности дозирующих устройств, относительные стандартные отклонения площадей пиков могут варьировать от 3.5 до 53 %. Тем не менее, в обоих случаях существует способ значительно повысить воспроизводимость (повторяемость) результатов определений, если отказаться от измерений абсолютных площадей пиков и перейти к относительным величинам за счет введения в состав образцов дополнительных внутренних стандартов. В нашем случае (табл. 1) функции таких стандартов выполняют псевдокумол и 1-гексанол.

Отношения площадей пиков двух компонентов подвержены существенно меньшим вариациям при любой воспроизводимости дозирования. Имен-

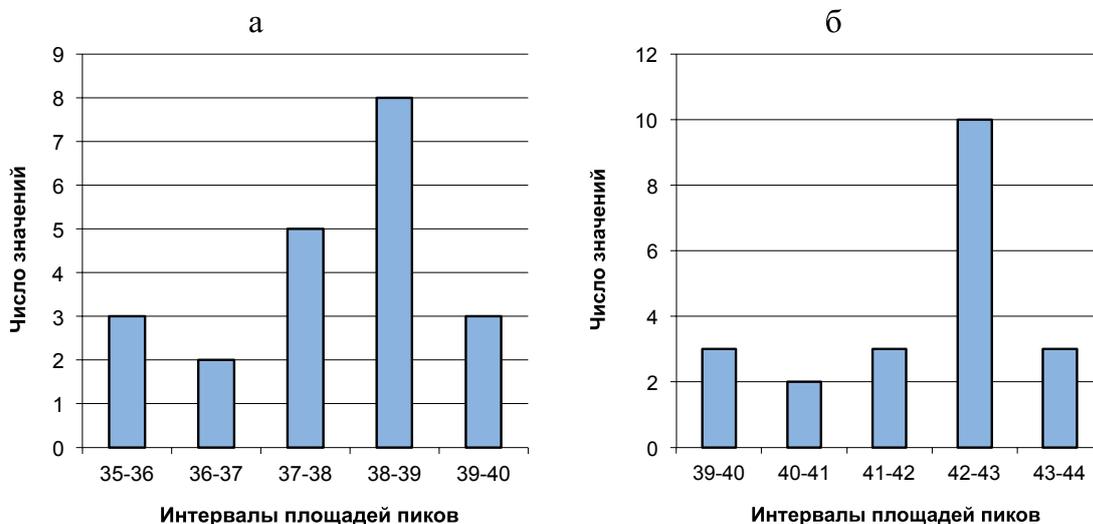


Рис. 2. Гистограммы, характеризующие распределение площадей пиков изопентилового спирта (а) и 1-гексанола (б) при «нормальной» воспроизводимости дозирования проб. Шаг гистограмм 1×10^4 мВ×мс.

Таблица 2

Сравнение погрешностей непосредственно измеряемых площадей пиков хлорбензола (I) и изопентанола (II) и их отношений к площадям пиков дополнительных внутренних стандартов в условиях различной воспроизводимости дозирования проб

Воспроизводимость	Низкая				«Нормальная»	
	Условно неизвестный		Внешний стандарт		Условно неизвестный	Внешний стандарт
Образец	(I)	(II)	(I)	(II)	(II)	(II)
Определяемый компонент	(I)	(II)	(I)	(II)	(II)	(II)
$S_x \pm s(S_x)$	19671 ± 10351	34383 ± 3015	63274 ± 20185	45609 ± 18335	37605 ± 1323	71307 ± 3000
$S_{\text{доп. ст}} \pm s(S_{\text{доп. ст}})$	22107 ± 11690	38149 ± 3286	34817 ± 10900	23757 ± 9469	41704 ± 1461	38417 ± 1661
$\left(\frac{S_x}{S_{\text{доп. ст}}}\right) \pm s\left(\frac{S_x}{S_{\text{доп. ст}}}\right)$	0.89 ± 0.01	0.90 ± 0.00	1.81 ± 0.02	1.92 ± 0.10	0.90 ± 0.00	1.86 ± 0.01
$\delta_1 = \delta(S_x), \%$	53	8.8	32	40	3.5	4.2
$\delta(S_{\text{доп. ст}}), \%$	53	8.6	31	40	3.5	4.3
$\delta_2 = \delta\left(\frac{S_x}{S_{\text{доп. ст}}}\right), \%$	1.4	0.5	1.0	5.2	0.1	0.7
Выигрыш в неопределенности результатов $\left(\frac{\delta_1}{\delta_2}\right)$, раз	38	18	32	8	35	6

но этот факт считают главным преимуществом такого метода количественного анализа, как метод внутреннего стандарта. Для первой пары компонентов относительное стандартное отклонение составляет 1.4 % (вместо 53 % для абсолютных площадей), а для второй – около 0.1 % вместо 3.5 %. Реализация предлагаемого варианта анализа на практике (для жидких образцов) предполагает выполнение весьма несложных вспомогательных операций. В методе внешнего стандарта это добавка равных количеств дополнительного стандарта к равным объемам растворов анализируемого образца и внешнего стандарта, а в методе стандартной добавки – однократное добавление дополнительного стандарта к анализируемому образцу еще до добавки определяемого компонента. При этом важно, что на химическую природу этого дополнительного стандарта **нет никаких ограничений**, так как он необходим только для вычисления относительных площадей пиков. Единственным условием является его разделение с определяемыми и другими компонентами образцов. Выполнение этого условия не требует добавочных экспериментов, так как это можно сделать, пользуясь справочными значениями газохроматографических индексов удерживания [13].

Более подробная сводка данных по сравнению повторяемостей непосредственно измеряемых площадей пиков хлорбензола (I) и изопентанола (II) и их отношений к площадям пиков дополнительных

внутренних стандартов в условиях различной воспроизводимости дозирования проб приведена в табл. 2. Итоговое заключение следует из содержания последней строки: выигрыш в неопределенности результатов (отношения коэффициентов вариации) при измерении относительных площадей пиков по сравнению с измерением абсолютных площадей составляет 8-38 раз (!) при низкой воспроизводимости дозирования проб и их больших неконтролируемых потерях. При изначально «нормальной» воспроизводимости дозирования выигрыш составляет 6-35 раз.

Применение рассматриваемой модификации методов количественного анализа закономерно влечет за собой модификацию расчетных соотношений. Так, уравнение (1) метода внешнего стандарта приобретает следующий вид:

$$C_x = C_{\text{ст}} (S_x / S_{\text{доп.ст}}) / (S_{\text{ст}} / S_{\text{доп.ст}}) \quad (5)$$

[при $C_{\text{доп.ст}(x)} = C_{\text{доп.ст}(ст)}$],

где C_x и $C_{\text{ст}}$ – концентрации определяемого компонента в двух образцах, S_x , $S_{\text{ст}}$ и $S_{\text{доп.ст}}$ – соответствующие площади пиков. Выполнение условия равенства концентраций дополнительного стандарта в образцах $C_{\text{доп.ст}(x)} = C_{\text{доп.ст}(ст)}$ должно быть обеспечено экспериментально, иначе это может привести к увеличению систематических погрешностей определений.

Соотношение для оценки относительной погрешности результата определений также изменяет-

ся; в нем фигурируют не относительные погрешности абсолютных площадей пиков, а коэффициенты вариации их отношений:

$$\delta C_x \approx [\delta(S_x/S_{\text{доп.ст}})^2 + \delta(S_{\text{ст}}/S_{\text{доп.ст}})^2]^{1/2}. \quad (6)$$

Аналогичная модификация расчетных соотношений требуется и в методе стандартной добавки (уравнения 3 и 4):

$$M_x = M_{\text{доб}} (S_x/S_{\text{доп.ст}}) / [(S_{x+\text{доб}}/S_{x+\text{доб}+\text{доп.ст}}) - (S_x/S_{\text{доп.ст}})], \quad (7)$$

где M_x и $M_{\text{доб}}$ – массы определяемого компонента в образце и стандартной добавки, S_x , $S_{\text{доп.ст}}$, $S_{x+\text{доб}}$ и $S_{x+\text{доб}+\text{доп.ст}}$ – площади пиков компонента до и после добавки.

Усложняется соотношение для оценки относительной погрешности результата определений, хотя все изменения касаются всего лишь замены абсолютных площадей пиков относительными величинами:

$$\delta M_x \approx \{(S_{x+\text{доб}}/S_{x+\text{доб}+\text{доп.ст}}) / [(S_{x+\text{доб}}/S_{x+\text{доб}+\text{доп.ст}}) - (S_x/S_{\text{доп.ст}})]\} \times [\delta(S_x/S_{\text{доп.ст}})^2 + \delta(S_{x+\text{доб}}/S_{x+\text{доб}+\text{доп.ст}})^2]^{1/2}. \quad (8)$$

В табл. 3 сопоставлены итоги обработки результатов анализа модельных образцов по соотношениям для методов внешнего стандарта и стандартной добавки. Суммарно они могут быть резюмированы следующим образом: количественный анализ любыми методами при низкой воспроизводимости дозирования проб закономерно приводит к неприемлемым результатам, характеризующимся относительными стандартными отклонениями 40-170 % при систематических погрешностях от -60 до +190 % отн. (последнее – когда потери преобладают для внешнего стандарта). Использование дополнительного стандарта в методе внешнего стандарта обеспечивает коэффициенты вариации результатов на уровне 0.1-0.9 % при абсолютных систематических погрешностях 1.1-1.6 %. Для метода стандартной добавки аналогичные характеристики несколько хуже, что обусловлено наличием сомножителя,

учитывающего величину введенной добавки по сравнению с определяемым содержанием аналита в формулах (4) и (8): коэффициенты вариации 0.2-1.6 % при абсолютных систематических погрешностях 2.2-3.1 %.

Следует подчеркнуть, что указанные характеристики повторяемости и точности легко достижимы даже при настолько плохой воспроизводимости дозирования, что разброс абсолютных площадей пиков превышает порядок (см. табл. 1). Дополнительным преимуществом рассматриваемого варианта количественных определений оказывается возможность существенного уменьшения количества параллельных определений.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования Ресурсного центра по направлению «Химия» при Институте химии Санкт-Петербургского государственного университета. Авторы выражают благодарность сотрудникам центра за содействие.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was carried out using the equipment of the "Chemistry" Resource Center at the Chemical Institute of St. Petersburg State University. The authors express their gratitude to the staff of the Center for assistance.

ЛИТЕРАТУРА

1. Новак Й. Количественный анализ методом газовой хроматографии. Пер. с англ. М: Мир, 1978. 180 с.
2. Руководство по газовой хроматографии. Под ред. Э. Лейбница и Х.Г. Штруппе. Пер. с нем. М: Мир, 1988. Т. 2. 510 с.
3. Sparkman O.D., Penton Z., Kitson F. Gas Chromatography and Mass Spectrometry. New York: Academic Press. 2011. 632 p.
4. Зенкевич И.Г., Климова И.О. Применение метода стандартной добавки для количественного хроматографического анализа // Журн. аналит. химии. 2006. Т. 61, № 10. С. 1048-1054.

Таблица 3

Сравнение результатов количественного определения хлорбензола (I) и изопентанола (II) методами внешнего стандарта и стандартной добавки при различной воспроизводимости дозирования проб

Вариант определений	Заданная концентрация, мг/мл	Результат определений методом внешнего стандарта, $C \pm s(C)$, мг/мл		Результат определений методом стандартной добавки, $C \pm s(C)$, мг/мл	
		Без дополнительного стандарта	С дополнительным стандартом	Без дополнительного стандарта	С дополнительным стандартом
Низкая воспроизводимость дозирования	(I) 26.4	16.0 ± 9.9	25.3 ± 0.4	11 ± 10	24.2 ± 0.8
	(II) 19.3	28 ± 12	17.7 ± 0.9	56 ± 94	16.2 ± 1.6
«Нормальная» воспроизводимость дозирования	(II) 19.3	19.8 ± 1.1	18.3 ± 0.1	20.4 ± 2.4	17.3 ± 0.2

Примечание: * – жирным шрифтом набраны корректные результаты определений.

5. A new internal standard method coupled with the standard addition method for proton-induced X-ray emission analysis and its applications / M. Yagi [et. al.] // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1987. V. 116, № 1. P. 213-222.
6. Апраксин В.Ф. Количественный газохроматографический анализ. Методические указания. СПб: Изд. СПб-ФА. 1999. 25 с.
7. Лемешко Б.Ю., Лемешко С.Б. Расширение области применения критериев типа Граббса, используемых при отбраковке аномальных измерений // *Измерительная техника.* 2005. № 6. С. 13-19.
8. Родинков О.В., Бокач Н.А., Булатов А.В. Основы метрологии физико-химических измерений и химического анализа. Учебно-методическое пособие. СПб: Изд. ВВМ, 2010. 133 с.
9. Ларин С.Л., Кузнецов В.В., Романенко С.В. Алгоритм обнаружения серии выбросов по критерию Диксона в инверсионной вольтамперометрии // *Аналитика и Контроль.* 2014. Т. 18, № 3. С. 310-315.
10. Зенкевич И.Г. Модификация параметра "стандартное отклонение" для выявления и характеристики асимметричных выборок данных // *Вестн. СПбГУ. Сер. физ.-хим.* 1998. Вып. 2. С. 84-90.
11. Application of histograms in evaluation of large collections of gas chromatographic retention indices / I.G. Zenkevich [et. al.] // *J. Chromatogr. A.* 2009. V. 1216. P. 6651-6661.
12. Sturges H. The choice of a class interval // *J. Amer. Statist. Assoc.* 1926. V. 21. P. 65-66. Цит. по Wikipedia.
13. The NIST 14 Mass Spectral Library (NIST14/2014/EPA/NIH). Software/Data Version (NIST14); NIST Standard Reference Database, Number 69, 2014. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899; <http://webbook.nist.gov> (дата обращения: октябрь 2015 г.).
4. Zenkevich I.G., Klimova I.O. [Use of the Standard Addition Method in Quantitative Chromatographic Analysis] // *Zhurnal analiticheskoi Khimii* [Rus. J. Anal. Chem.]. 2006, vol. 61, no. 10, pp. 967-972. doi: 10.1134/S1061934806100042.
5. Yagi M., Izawa G., Omori T., Masumoto K., Yoshihara K. [A new internal standard method coupled with the standard addition method for proton-induced X-ray emission analysis and its applications]. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1987, vol. 116, no. 1, pp. 213-222.
6. Apraksin V.F. *Kolichestvennyi gazokhromatograficheskii analiz* [Quantitative gas chromatographic analysis]. St. Petersburg: St. Petersburg Chemical-Pharmaceutical Academy Press. 1999, 25 p. (in Russian).
7. Lemeshko B.Yu., Lemeshko S.B. [Expanding the applications of the Grubbs-type criteria for excluding of anomaly measurements]. *Izmeritel'naya tekhnika* [Measuring Techniques]. 2005, no. 6, pp. 13-19. (in Russian).
8. Rodinkov O.V., Bokach N.A., Bulatov A.V. *Osnovy metrologii fiziko-khimicheskikh izmerenii* [Basics of the metrology of physico-chemical measurements]. St. Petersburg: VVM Publ. 2010, 133 p. (in Russian).
9. Larin S.L., Kuznetsov V.V., Romanenko S.V. [Algorithm of revealing the outliers in inverse voltamperometry using Dixon criterion]. *Analitika i Kontrol'* [Analytics and Control]. 2014, vol. 18, no. 1, pp. 310-315 (in Russian).
10. Zenkevich I.G. [Modification of the parameter "standard deviation" for revealing and characterization of asymmetric data sets] // *Vestnik Sankt-Peterburgskogo Universiteta. Ser. fiz.-khim.* [Vestn. St. Petersburg State Univ. Ser. phys-chem.]. 1998, no. 2, pp. 84-90 (in Russian).
11. Zenkevich I.G., Babushok V.I., Linstrom P.J., White E., Stein S.E. [Application of histograms in evaluation of large collections of gas chromatographic retention indices]. *J. Chromatogr. A.* 2009, vol. 1216, pp. 6651-6661. doi: 10.1016/j.chroma.2009.07.065.
12. Sturges H. [The choice of a class interval]. *J. Amer. Statist. Assoc.* 1926, vol. 21, pp. 65-66.
13. *The NIST 14 Mass Spectral Library (NIST14/2014/EPA/NIH)*. Software/Data Version (NIST14); NIST Standard Reference Database, Number 69, 2014. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899; <http://webbook.nist.gov> (accessed: October 2015).

REFERENCES

1. Novak J. *Quantitative Analysis by Gas Chromatography*. New York: Marcel Dekker Inc. 1975.
2. *Handbuch der Gaschromatographie*. Ed. E. Leibnitz, H.G. Struppe. Leipzig: Akademische Verlag. 1984.
3. Sparkman O.D., Penton Z., Kitson F. *Gas Chromatography and Mass Spectrometry*. New York: Academic Press. 2011.