

УДК 543.054

1-ГЛИЦЕРИЛМОНООЛЕАТ КАК ЭФФЕКТИВНЫЙ АГЕНТ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ФАКТОРА ОТКЛИКА И РАСШИРЕНИЯ ЛИНЕЙНОГО ДИАПАЗОНА АНАЛИТИЧЕСКОГО СИГНАЛА ПРИ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ПЕСТИЦИДОВ

© 2019 г. М. Ф. Заяц^а, *, С. М. Лещев^а

^аБелорусский государственный университет, химический факультет
220050 Беларусь, Минск, ул. Ленинградская, 14

*e-mail: mikhail_zayats@tut.by

Поступила в редакцию 25.04.2018 г.

После доработки 07.03.2019 г.

Принята к публикации 07.03.2019 г.

Изучено влияние добавок 1-глицерилмоноолеата на фактор отклика и ширину линейного диапазона аналитического сигнала при определении микроколичеств 56 пестицидов различных классов (амиды, карбаматы, имидазолы, морфолины, пиразолы, пиримидины, триазолы и др.) методом газожидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием. Найден оптимальный концентрационный диапазон 1-глицерилмоноолеата, позволяющий одновременно с улучшением формы хроматографического пика (увеличение высоты, уменьшение размывания) добиться повышения концентрационного предела линейности сигнала и снижения предела обнаружения пестицидов при их определении в сельскохозяйственной продукции. В отличие от применяющихся в настоящее время для этих целей сорбита, δ -лактона D-(+)-глюконовой кислоты и шикимовой кислоты, 1-глицерилмоноолеат характеризуется лучшей термической стабильностью в условиях газохроматографического определения (в среде гелия) и лучшей растворимостью в органических растворителях, особенно неполярных (гексан). Благодаря этому удается уменьшить загрязнение вкладыша испарителя и колонки хроматографа, исключить нестабильность концентрации веществ в растворе и возможность их осаждения, а также значительно снизить вероятность застревания штока шприца при вводе пробы. Таким образом, отпадает необходимость тщательной промывки шприца водой или водно-органической смесью после каждого ввода.

Ключевые слова: пестициды, 1-глицерилмоноолеат, фактор отклика, линейность сигнала, газовая хроматография.

DOI: 10.1134/S0044450219090135

При определении остаточных количеств пестицидов в сельскохозяйственной продукции методом газовой хроматографии (ГХ) часто возникает проблема матричного влияния [1–8]. Она заключается в усилении или подавлении хроматографического сигнала при определении пестицидов в присутствии матрицы. Усиление сигнала связывают с конкурентным взаимодействием определяемых веществ и матричных компонентов с остаточными активными участками дезактивированных вкладыша, колонки и детектора [1–8]. Это позволяет избежать потерь пестицидов за счет термического разложения или адсорбции. Подавление аналитического сигнала может наблюдаться, когда пестициды имеют параметры удерживания, близкие к аналогичным для матричных соединений, что приводит к интерференции пиков, раз-

мыванию пиков аналитов, росту фонового сигнала на хроматограмме [1–8]. В настоящее время не существует универсальных методов, полностью устраняющих матричный эффект [9, 10].

Известны способы снижения предела обнаружения пестицидов в сельскохозяйственной продукции за счет улучшения формы (увеличения высоты, уменьшения размывания) пика при газохроматографическом определении их микроколичеств за счет добавок к градуировочным растворам и анализируемым пробам так называемых “протекторов аналитов” [11–14], в качестве которых используют такие малолетучие вещества, как 3-этоксипропандиол-1,2, 3,5-диаминобензойная кислота, сорбит, лактон D-(+)-глюконовой кислоты, шикимовая кислота и др. [11–14]. Недостатками этих способов улучшения аналитиче-

ского сигнала является термическая нестабильность используемых для этой цели веществ, что приводит к дополнительному загрязнению вкладыша испарителя и колонки хроматографа. Следует отметить, что данные вещества добавляют к растворам стандартных веществ пестицидов и экстрактам анализируемых образцов в виде растворов в водно-ацетонитрильной смеси. Следствием малой растворимости данных соединений в ацетонитриле, ацетоне и особенно в гексане, часто применяемых в качестве растворителей стандартных веществ пестицидов и в качестве экстрагентов, является высокая вероятность осаждения соединений, нестабильность их концентрации в растворе и застревание штока шприца при вводе пробы [14]. Таким образом, требуется тщательно промывать шприц водой или водосодержащей смесью полярного растворителя после каждого ввода.

В целях поиска новых “протекторов аналитов”, отличающихся термической стабильностью в условиях газохроматографического анализа (в среде гелия) и хорошей растворимостью в органических растворителях, мы проанализировали влияние добавок ацетонитрильных экстрактов различных растительных матриц на стабилизацию факторов отклика пестицидов [3]. Показано, что почти все добавки благоприятно влияют на факторы отклика аналитов, причем их влияние обычно усиливается при переходе от экстрактов матриц с низким содержанием жиров к экстрактам с большим содержанием жиров в ряду: ягоды черешни, плоды огурца, зеленый горошек, клубни картофеля, корнеплоды и ботва сахарной свеклы, зеленая масса кукурузы, корнеплоды моркови, зерно и солома яровой пшеницы, зерно кукурузы, семена и масло озимого рапса [3]. Что касается пестицидов, то добавки экстрактов обычно сильнее влияют на факторы отклика соединений, содержащих в своей структуре сильнополярные группы [3]. Поэтому целесообразно было изучить влияние липидов, в частности, моно-, ди- и триглицеридов, на факторы откликов пестицидов. Предварительные эксперименты показали, что наибольшее влияние оказывают моноглицериды, в частности, 1-глицерилмоноолеат.

Цель данной работы – изучение влияния добавок 1-глицерилмоноолеата на пределы обнаружения, повторяемость результатов и концентрационные пределы линейности сигнала при газохроматографическом определении микроколичеств пестицидов в модельных ацетоновых растворах и образцах сельскохозяйственной продукции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы. Использовали стандартные образцы 56 пестицидов с содержанием действующих веществ от 70.4% (пропамокарб гидрохлорид) до

96.4–100% (остальные 55 пестицидов) фирм “Cheminova” (Дания), “Bayer” (Германия), “Syngenta” (Швейцария), “BASF” (Германия), “Dow AgroSciences” (США), “Crompton” (Канада), “Isagro” (Италия), “Fluka” (Швейцария), “Agan” (Израиль), “Sharda” (Индия), “Dr. Ehrenstorfer” (Германия); 1-глицерилмоноолеат, 99% (Merk, Германия); ацетонитрил для градиентной ВЭЖХ, 99.9% (Panreac, Испания); ацетон, 99.8%, х. ч. (ЭКОС-1, Россия). Деионированную воду получали с помощью системы очистки подготовки воды Direct-Q 3 UV System (Millipore, США). В качестве газа-носителя для ГХ использовали гелий 99.9999% (НИИ КМ, Россия).

Аппаратура. Анализ проводили методом газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ–МС) на газовом хроматографе с масс-спектрометрическим детектором GCMS-QP2010 Ultra, оснащенным автоматическим дозатором АОС-20i, автоматическим пробоотборником АОС-20s (Shimadzu, Япония) и испарителем с программируемой температурой OPTIC-4 (ATAS, Нидерланды). Вещества разделяли на капиллярной колонке длиной 30 м, внутренним диаметром 0.25 мм с нанесенной неподвижной фазой SLB-5ms толщиной 0.25 мкм (Supelco, США).

Для управления хроматографом, детектором, автоинжектором и автосамплером, обработки данных и количественных расчетов использовали программное обеспечение GCMS solution, для управления испарителем с программируемой температурой – программное обеспечение Evolution Workstation для OPTIC-4.

Условия хроматографического разделения и детектирования. В испаритель вводили 2 мкл образца в режиме с удалением растворителя в течение 0.5 мин после ввода пробы при температуре испарителя 80°C и коэффициенте деления потока, равном 1/40. Далее делитель потока закрывали, и температуру испарителя поднимали со скоростью 200 град/мин до 300°C. Общее время переноса составляло 4.0 мин. Затем делитель потока открывали (1/10). Поток газа-носителя поддерживали постоянным (35 см/с). Вещества разделяли в режиме градиентного поднятия температуры термостата колонки: 0 мин 50°C, 1.5 мин 50°C, 5.83 мин 180°C, 26.83 мин 285°C, 45.0 мин 285°C. Температуру линии передачи масс-детектора поддерживали на уровне 290°C. Использовали электронную ионизацию (70 эВ) при температуре источника 250°C. Данные получали в режиме мониторинга выделенных ионов после задержки на выход растворителя с 5.0 до 45.0 мин.

Изучение влияния добавок 1-глицерилмоноолеата на аналитические параметры определения пестицидов. При газохроматографическом анализе ацетоновых растворов смеси 56 пестицидов с различной концентрацией 1-глицерилмоноолеата

рассчитывали аналитические параметры определения пестицидов.

Факторы отклика пестицидов рассчитывали как отношение площади S или высоты H пика к концентрации вещества в растворе (RF_S и RF_H соответственно), относительные факторы отклика пестицидов RF_r — как отношение фактора отклика вещества, полученного для данного раствора, к фактору отклика этого же вещества, полученного для его ацетонового раствора с концентрацией 9.00 нг/мкл.

За пределы обнаружения веществ условно принимали их минимальные концентрации в растворе, из числа приготовленных, и вызывающие аналитические сигналы, надежно отличимые от фона (шумового сигнала).

Размывание пиков оценивали посредством сравнения изменения величин RF_S и RF_H , повторяемость результатов — сравнением относительных стандартных отклонений площадей и высот пиков (s_{rS} и s_{rH} соответственно).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1–3 приведены времена удерживания (t_R) и величины отношений массы к заряду (m/z) ионов, выбранных для количественных расчетов, факторы откликов и относительные факторы откликов, относительные стандартные отклонения площадей (s_{rS}) и высот пиков (s_{rH}) при определении различных концентраций пестицидов методом ГХ в ацетоновых растворах при различном содержании 1-глицерилмоноолеата.

Из табл. 1–3 следует, что при газохроматографическом анализе ацетоновых растворов пестицидов, не содержащих компонентов какой-либо матрицы или протекторов аналитов, во многих случаях наблюдается уменьшение чувствительности (факторов отклика) масс-спектрометрического детектора при снижении концентрации пестицидов. Данное явление не является уникальным для ГХ с масс-селективным детектированием [2, 3] при использовании капиллярных колонок и режима ввода пробы с программируемым поднятием температуры испарителя. Оно также характерно и для других типов детекторов (пламенно-фотометрического, электронно-захватного, азотно-фосфорного, тандемного масс-спектрометрического), различных хроматографических колонок и разных способов ввода пробы (с делением или без деления потока, в режиме выдувания растворителя, непосредственно в колонку) [1–5], а также для ВЭЖХ с тандемным масс-спектрометрическим детектированием [6–8]. Добавки 1-глицерилмоноолеата к стандартным растворам смеси пестицидов в ацетоне во многих случаях позволяют добиться гораздо лучшей стабильности факторов отклика пестицидов в широком концентрацион-

ном диапазоне. Следует отметить, что для описания линейности сигнала в ГХ нам представляется более правильным использовать фактор отклика (отношение сигнала детектора к концентрации аналита) или относительный фактор отклика аналита, а не коэффициент детерминации. Аргументом в пользу этого подхода может служить тот факт, что последняя величина не в полной мере отражает линейность сигнала и часто не опускается ниже 0.99 даже в случаях сильного изменения факторов отклика соединений при различных концентрациях. Особенно хорошо это заметно, когда концентрации градуировочных растворов отличаются друг от друга более чем в 4–5 раз.

Из табл. 1 видно, что даже при большой концентрации пестицидов в анализируемом растворе (9.00 нг/мкл) добавки 1-глицерилмоноолеата либо не оказывают заметного влияния на факторы отклика площадей пиков пестицидов относительно раствора пестицидов той же концентрации без 1-глицерилмоноолеата (RF_{rS}), либо вызывают их некоторое увеличение. Это увеличение в первую очередь касается веществ, в молекулах которых имеется скопление стерически доступных близко расположенных сильнополярных групп: аметоктрадин, прохлораз, феноксикарб, хизалофоп-П-этил, малатион, тербутилазин и др. Формулы некоторых из рассматриваемых пестицидов приведены на схеме 1.

При снижении концентрации пестицидов в растворах (табл. 2) различия значений факторов отклика RF_{rS} становятся заметнее. При этом при достаточно большой концентрации 1-глицерилмоноолеата (0.5–2.0 мг/мл) относительные факторы отклика большинства пестицидов находятся в диапазоне 70–120%, что говорит об их стабильности. Со снижением концентрации добавки до 0.1 мг/мл или при ее отсутствии наблюдается снижение значений RF_{rS} большинства пестицидов. Оно особенно заметно для хизалофоп-П-тефурила, тиабендазола, пропаквизафопа, прохлораза, тритриконазола, малатиона, феноксикарба, пропамокарба, аметоктрадина, проквиназида, хизалофоп-П-этила, боскалида, флуоксастробина, азоксистробина, флуорохлоридона, флуртамона и др.

При снижении концентрации пестицидов в растворах еще на порядок (табл. 3) общая тенденция — уменьшение относительных факторов отклика RF_{rS} пестицидов при снижении концентрации 1-глицерилмоноолеата — сохраняется вплоть до исчезновения сигналов пиков некоторых веществ (флуорохлоридон, малатион, имазалил, тиабендазол, паклобутразол, пропамокарб, флуфенацет, пиримифос-метил, проквиназид, флуоксастробин, азоксистробин, симазин, боскарид, феноксикарб, хизалофоп-П-этил и др.). Следует отметить, что некоторые соединения (хизалофоп-П-тефурил, пропаквизафоп и прохлораз) не

детектируются как без добавок, так и с добавками 1-глицерилмоноолеата из-за изначально низкой чувствительности к ним масс-спектрометрического детектора (см. факторы отклика в табл. 1).

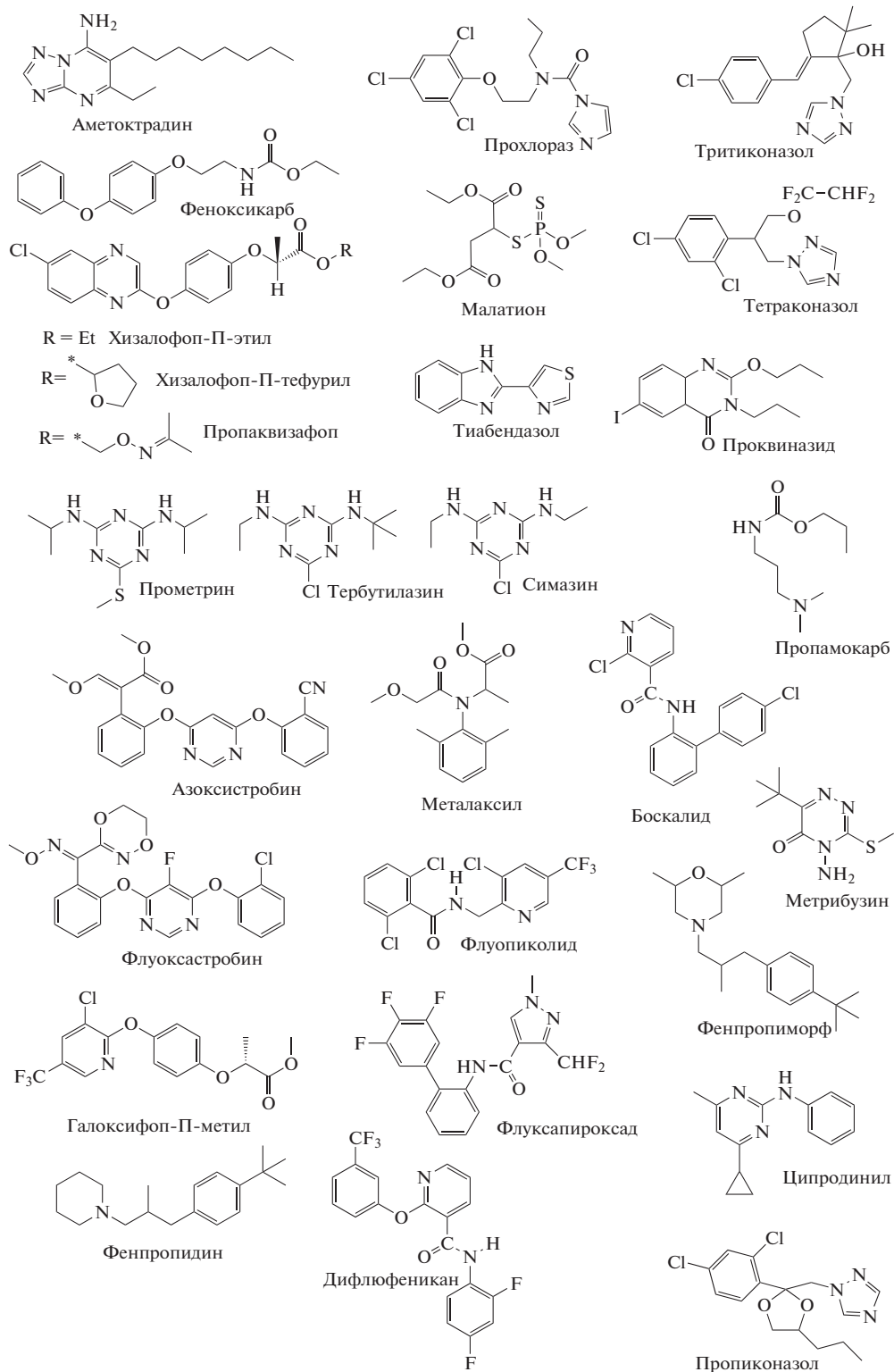


Схема 1. Формулы некоторых из изученных пестицидов.

Таблица 1. Окончание

Вещество	t_R	m/z	Концентрация 1-глицерилмоноолеата, мг/мл																			
			0			0.100			0.500			1.00			2.00							
			RF_S	s_{rS}	RF_H	s_{rH}	RF_{rS}	s_{rS}	RF_{rH}	s_{rH}	RF_{rS}	s_{rS}	RF_{rH}	s_{rH}	RF_{rS}	s_{rS}	RF_{rH}	s_{rH}				
Пенфлуфен	18.37	141	2230	0.04	626	0.04	1.04	0.02	0.98	0.03	0.99	0.01	0.99	0.00	1.10	0.01	1.07	0.03	0.99	0.03	0.96	0.03
Пропиконазол	19.43	259	261	0.04	36	0.06	1.05	0.03	0.99	0.04	1.00	0.00	1.07	0.02	1.10	0.01	1.17	0.02	0.96	0.02	1.04	0.01
Ленацил	20.41	153	1371	0.02	185	0.04	1.01	0.03	0.92	0.04	1.04	0.00	1.09	0.02	1.09	0.03	1.45	0.02	1.04	0.03	0.90	0.05
Флуопиколид	19.71	209	482	0.04	95	0.06	1.03	0.01	0.97	0.04	1.01	0.01	1.31	0.02	1.09	0.00	1.43	0.00	1.06	0.02	1.36	0.04
Тебуконазол	20.42	250	419	0.02	75	0.04	1.04	0.04	0.91	0.03	1.02	0.01	1.37	0.00	1.12	0.01	1.54	0.01	0.99	0.03	1.36	0.04
Дифлюфеникан	20.01	266	952	0.03	252	0.05	1.02	0.03	0.97	0.01	1.04	0.01	1.16	0.02	1.17	0.02	1.34	0.02	1.01	0.03	1.14	0.02
Проквиназид	20.07	288	398	0.02	99	0.03	1.02	0.04	0.99	0.03	1.09	0.00	1.20	0.03	1.18	0.02	1.30	0.02	1.12	0.03	1.22	0.04
Эпоксиконазол	20.69	192	436	0.10	85	0.1	1.07	0.01	0.99	0.03	0.98	0.01	1.29	0.00	1.13	0.01	1.48	0.02	1.04	0.03	1.39	0.03
Феноксикарб	21.41	116	667	0.15	94	0.17	0.96	0.05	0.86	0.09	1.23	0.12	2.19	0.05	1.36	0.04	2.64	0.05	1.48	0.03	2.94	0.01
Флукасапироксад	21.44	159	1451	0.02	261	0.03	1.00	0.02	0.92	0.06	1.00	0.01	1.43	0.02	1.07	0.01	1.67	0.03	1.00	0.03	1.53	0.03
Фенамидон	21.82	238	478	0.03	100	0.03	1.02	0.04	0.94	0.05	1.02	0.01	1.37	0.02	1.13	0.01	1.57	0.04	0.99	0.02	1.36	0.03
Тебуфенипирад	21.47	171	595	0.04	161	0.06	1.02	0.01	0.99	0.01	0.99	0.01	1.12	0.01	1.10	0.01	1.28	0.02	1.03	0.03	1.17	0.04
Флуртамон	22.90	120	559	0.04	74	0.08	0.94	0.03	0.77	0.01	1.06	0.01	0.98	0.01	1.15	0.02	0.95	0.03	1.11	0.03	1.15	0.06
Трипиконазол	22.95	235	168	0.10	25	0.12	1.04	0.06	0.98	0.05	1.23	0.02	1.12	0.02	1.28	0.02	1.46	0.03	1.28	0.03	0.86	0.03
Ипконазол	23.74	125	380	0.03	58	0.06	1.00	0.02	0.9	0.01	1.05	0.03	0.91	0.04	1.12	0.10	1.27	0.01	0.92	0.07	0.57	0.07
Аметоктрадин	24.65	176	215	0.12	29	0.17	0.81	0.07	0.62	0.05	1.16	0.01	1.12	0.02	1.10	0.02	1.01	0.07	1.73	0.08	1.28	0.06
Флуквинконазол	25.27	340	485	0.02	88	0.03	1.01	0.04	0.85	0.04	1.02	0.01	0.88	0.03	1.17	0.01	1.02	0.03	0.91	0.04	0.82	0.05
Прохлораз	25.30	70	160	0.36	28	0.37	1.27	0.07	1.09	0.07	1.46	0.02	1.37	0.02	0.80	0.05	0.72	0.09	1.64	0.04	1.35	0.01
Фенбуконазол	26.34	129	1019	0.03	152	0.06	0.93	0.03	0.75	0.03	1.03	0.01	0.95	0.01	1.06	0.02	0.99	0.04	0.99	0.03	0.95	0.02
Боскалид	27.01	140	609	0.05	96	0.09	0.92	0.04	0.75	0.02	1.05	0.01	0.98	0.01	1.11	0.03	1.02	0.06	1.07	0.03	0.97	0.04
Хизалофол-П-этил	26.66	299	233	0.06	45	0.10	0.88	0.06	0.73	0.09	1.21	0.01	1.24	0.02	1.37	0.03	1.37	0.05	1.21	0.04	1.05	0.06
Бикасафен	27.69	159	1203	0.04	160	0.10	0.92	0.03	0.75	0.05	1.05	0.00	1.02	0.03	1.08	0.01	1.01	0.01	1.05	0.02	1.01	0.04
Дифеноконазол	29.40	265	349	0.04	28	0.07	0.92	0.03	0.78	0.04	1.06	0.01	0.99	0.03	1.10	0.02	1.04	0.03	1.04	0.01	0.98	0.04
Азоксистробин	30.63	344	247	0.08	28	0.11	0.88	0.07	0.70	0.09	1.13	0.00	1.11	0.02	1.17	0.02	1.17	0.00	1.01	0.04	0.99	0.04
Диметоморф1	31.03	301	274	0.03	35	0.06	0.95	0.06	0.82	0.09	1.07	0.00	1.08	0.03	1.14	0.01	1.12	0.04	0.97	0.03	0.96	0.05
Диметоморф2	32.04	301	135	0.05	15	0.08	0.94	0.05	0.77	0.04	1.09	0.01	1.09	0.01	1.14	0.01	1.15	0.03	0.98	0.05	1.00	0.05
Пропаквизафол	35.03	299	98	0.19	9	0.27	0.60	0.11	0.44	0.15	1.34	0.01	1.46	0.00	1.35	0.08	1.51	0.13	1.40	0.09	1.54	0.07
Флуоксастробин	35.51	188	232	0.30	21	0.29	1.13	0.04	0.91	0.05	0.91	0.04	0.92	0.03	1.31	0.02	1.32	0.04	1.08	0.06	1.11	0.07
Хизалофол-П-тефурил	38.45	285	82	0.22	5	0.31	0.58	0.10	0.41	0.13	1.24	0.03	1.30	0.03	1.07	0.09	1.20	0.10	1.19	0.08	1.28	0.06

Таблица 2. Времена удерживания (t_R), значения m/z ионов, выбранных для количественного определения веществ, относительные факторы откликов веществ, рассчитанные из значений площадей (RF_{iS}) и высот пиков (RF_{iH}) и высот пиков (s_{iS}) и высот пиков (s_{iH}), определенные методом газовой хроматографии при анализе алетоновых растворов смеси пестицидов с концентратом каждого компонента 1.00 нг/мкл и различными концентрациями 1-глицерилмоноолеата ($n = 3$)

Вещество	t_R	m/z	Концентрация 1-глицерилмоноолеата, мг/мл																	
			0			0.100			0.500			1.00			2.00					
			RF_S	s_{iS}	RF_H	s_{iH}	RF_{iS}	s_{iS}	RF_{iH}	s_{iH}	RF_{iS}	s_{iS}	RF_{iH}	s_{iH}	RF_{iS}	s_{iS}	RF_{iH}	s_{iH}		
Пропамкарб	7.24	58	0.35	0.05	0.20	0.08	0.51	0.02	0.26	0.03	0.39	0.02	0.85	0.04	0.45	0.01	0.84	0.05	0.47	0.05
Симазин	10.76	201	0.59	0.05	0.25	0.06	0.69	0.03	0.32	0.02	0.60	0.01	1.04	0.02	0.91	0.03	0.96	0.04	0.78	0.03
Тербутилазин	10.96	214	0.82	0.02	0.48	0.04	0.92	0.00	0.51	0.02	0.69	0.03	1.18	0.02	0.96	0.03	1.06	0.03	0.83	0.02
Диазинон	10.57	179	0.90	0.01	0.51	0.04	0.98	0.01	0.53	0.02	0.66	0.01	1.23	0.02	0.86	0.02	1.12	0.02	0.77	0.03
Метрибузин	12.60	198	0.70	0.03	0.44	0.05	0.75	0.01	0.48	0.01	0.74	0.03	1.09	0.00	1.09	0.01	0.93	0.02	0.89	0.02
Металаксил	12.43	160	1.09	0.01	0.65	0.03	1.06	0.04	0.59	0.05	0.66	0.01	1.25	0.02	0.92	0.01	1.05	0.01	0.73	0.03
Прометрин	12.69	241	0.98	0.01	0.57	0.06	1.00	0.02	0.58	0.01	0.79	0.03	1.22	0.01	1.03	0.02	1.01	0.02	0.87	0.02
Пиримифос-метил	12.66	290	0.58	0.07	0.39	0.04	0.76	0.03	0.49	0.02	0.72	0.03	1.30	0.00	1.13	0.03	1.07	0.04	0.87	0.03
Фенпропидин	12.54	98	0.70	0.04	0.26	0.02	0.74	0.01	0.31	0.02	0.58	0.01	1.02	0.01	0.60	0.02	0.92	0.02	0.72	0.03
Малатион	13.00	173	0.23	0.09	0.16	0.11	0.40	0.02	0.26	0.04	0.46	0.07	1.07	0.03	0.90	0.04	0.89	0.08	0.72	0.08
Флуфенацет	13.64	151	0.53	0.08	0.35	0.06	0.77	0.03	0.48	0.02	0.72	0.04	1.29	0.03	1.23	0.05	1.02	0.06	0.97	0.04
Фенпропиморф	13.22	128	1.01	0.01	0.70	0.01	1.03	0.01	0.70	0.03	0.84	0.00	1.26	0.01	1.04	0.03	1.11	0.02	0.93	0.02
Тетраконазол	14.00	336	0.88	0.02	0.54	0.03	0.92	0.02	0.54	0.01	0.86	0.04	1.14	0.02	1.25	0.03	0.89	0.02	0.96	0.04
Триадимефон	13.85	208	0.90	0.03	0.58	0.04	0.92	0.01	0.59	0.03	0.76	0.01	1.10	0.00	1.04	0.02	0.95	0.02	0.87	0.01
Флуорохлоридон	14.56	311	0.50	0.09	0.17	0.05	0.65	0.03	0.30	0.03	0.54	0.03	1.14	0.04	0.89	0.05	0.94	0.03	0.69	0.04
Ципродинил	14.72	224	0.89	0.01	0.35	0.06	0.95	0.01	0.43	0.05	0.87	0.02	1.22	0.01	1.12	0.03	1.03	0.01	0.92	0.03
Метазахлор	14.70	133	0.81	0.02	0.53	0.02	0.91	0.02	0.56	0.02	0.81	0.02	1.12	0.03	1.22	0.03	0.97	0.06	1.01	0.04
Пенконазол	14.92	159	0.84	0.01	0.51	0.02	0.88	0.01	0.54	0.01	0.82	0.02	1.05	0.01	1.05	0.02	0.90	0.03	0.88	0.02
Флуопирам	14.90	173	0.65	0.04	0.30	0.07	0.73	0.03	0.41	0.03	0.73	0.04	1.02	0.01	0.96	0.02	0.87	0.01	0.79	0.03
Тиabendазол	16.40	201	—	—	—	—	0.42	0.01	0.27	0.02	0.78	0.08	0.70	0.07	1.08	0.09	0.74	0.05	1.09	0.04
Галоксифог-П-метил	15.18	316	0.77	0.01	0.41	0.07	0.88	0.02	0.52	0.02	0.94	0.01	1.22	0.03	1.25	0.05	0.96	0.02	0.99	0.06
Паклобутразол	16.10	236	0.73	0.03	0.25	0.04	0.76	0.03	0.26	0.06	0.83	0.04	0.99	0.03	0.42	0.03	0.82	0.06	0.36	0.05
Флутриафол	16.50	123	0.76	0.01	0.45	0.02	0.78	0.02	0.49	0.01	0.84	0.02	1.00	0.02	0.89	0.02	0.84	0.01	0.74	0.01
Имазалил	16.61	215	0.53	0.09	0.15	0.13	0.64	0.03	0.19	0.04	0.59	0.02	0.81	0.03	0.63	0.03	0.78	0.01	0.64	0.02
Флусилазол	17.08	233	0.80	0.00	0.47	0.01	0.84	0.01	0.49	0.00	0.85	0.01	1.00	0.01	0.88	0.01	0.85	0.04	0.72	0.06
Протиоконазол-дестео	17.45	186	0.80	0.02	0.47	0.04	0.86	0.02	0.52	0.01	0.88	0.00	1.05	0.02	0.90	0.00	0.91	0.02	0.77	0.02
Ципроконазол	17.99	222	0.80	0.04	0.48	0.01	0.85	0.02	0.50	0.01	0.85	0.03	0.99	0.01	0.92	0.00	0.87	0.04	0.77	0.01
Пентиопирад	18.09	177	0.73	0.01	0.32	0.05	0.78	0.01	0.33	0.01	0.69	0.01	1.00	0.01	0.89	0.02	0.86	0.03	0.69	0.03

Таблица 2. Окончание

Вещество	t_R	m/z	Концентрация 1-глицерилмоноолеата, мг/мл																			
			0			0.100			0.500			1.00			2.00							
			RF_S	s_{rS}	RF_H	s_{rH}	RF_{rS}	s_{rS}	RF_{rH}	s_{rH}	RF_{rS}	s_{rS}	RF_{rH}	s_{rH}	RF_{rS}	s_{rS}	RF_{rH}	s_{rH}				
Пенфлуфен	18.37	141	0.75	0.01	0.47	0.04	0.79	0.01	0.48	0.01	0.86	0.01	0.73	0.03	1.04	0.02	0.89	0.04	0.87	0.03	0.72	0.03
Пропиконазол	19.43	259	0.81	0.06	0.48	0.03	0.84	0.02	0.46	0.04	0.86	0.03	0.83	0.03	1.05	0.02	1.03	0.02	0.89	0.05	0.87	0.06
Ленацил	20.41	153	0.56	0.02	0.31	0.04	0.75	0.02	0.38	0.04	0.86	0.02	0.56	0.04	0.91	0.02	1.00	0.02	0.83	0.12	0.66	0.03
Флуопиколид	19.71	209	0.65	0.01	0.25	0.05	0.72	0.00	0.30	0.02	0.86	0.02	1.02	0.02	1.02	0.05	1.37	0.01	0.90	0.01	1.23	0.02
Тебуконазол	20.42	250	0.66	0.02	0.35	0.05	0.79	0.01	0.38	0.03	0.87	0.02	1.16	0.06	1.04	0.03	1.51	0.02	0.88	0.01	1.33	0.01
Дифлюфеникан	20.01	266	0.70	0.01	0.32	0.04	0.75	0.03	0.35	0.01	0.86	0.02	0.90	0.04	1.07	0.01	1.17	0.02	0.88	0.03	0.99	0.01
Проквиназид	20.07	288	0.36	0.01	0.19	0.05	0.58	0.04	0.30	0.01	0.87	0.03	0.89	0.02	1.05	0.03	1.13	0.01	0.95	0.04	1.00	0.01
Эпоксиконазол	20.69	192	0.82	0.04	0.33	0.08	0.70	0.02	0.38	0.01	0.80	0.03	0.99	0.04	1.00	0.03	1.43	0.02	0.86	0.00	1.21	0.01
Феноксикарб	21.41	116	0.24	0.10	0.10	0.13	0.54	0.00	0.36	0.03	1.02	0.03	1.35	0.03	1.24	0.01	2.33	0.03	1.24	0.03	2.33	0.05
Флукасапироксад	21.44	159	0.66	0.01	0.29	0.02	0.71	0.02	0.32	0.02	0.82	0.01	0.92	0.03	0.98	0.01	1.44	0.01	0.83	0.03	1.21	0.01
Фенамидон	21.82	238	0.74	0.01	0.40	0.02	0.79	0.01	0.42	0.04	0.88	0.02	1.08	0.04	1.05	0.00	1.45	0.03	0.87	0.02	1.21	0.03
Тебуфенпирад	21.47	171	0.68	0.01	0.31	0.07	0.74	0.01	0.36	0.02	0.86	0.01	0.93	0.01	1.02	0.01	1.15	0.02	0.88	0.02	1.01	0.04
Флуртамон	22.90	120	0.52	0.03	0.24	0.04	0.60	0.02	0.29	0.02	0.83	0.01	0.44	0.03	1.08	0.03	0.53	0.02	0.93	0.02	0.58	0.04
Трипиконазол	22.95	235	0.17	0.37	0.10	0.07	0.44	0.05	0.27	0.01	0.98	0.04	0.67	0.01	1.15	0.12	1.13	0.04	1.08	0.05	0.73	0.04
Ипконазол	23.74	125	0.56	0.10	0.32	0.05	0.64	0.03	0.42	0.03	0.96	0.07	0.56	0.02	1.01	0.05	1.00	0.02	1.06	0.18	0.65	0.12
Аметоктрадин	24.65	176	0.35	0.16	0.14	0.01	0.43	0.06	0.16	0.05	1.06	0.18	0.51	0.06	1.49	0.06	0.81	0.03	—	—	—	—
Флуквинконазол	25.27	340	0.71	0.02	0.42	0.02	0.74	0.02	0.51	0.04	0.81	0.02	0.50	0.07	1.00	0.01	0.71	0.04	0.75	0.01	0.60	0.03
Прохлораз	25.30	70	—	—	—	—	0.38	0.29	0.18	0.06	0.96	0.03	0.53	0.03	0.78	0.12	0.49	0.06	—	—	—	—
Фенбуконазол	26.34	129	0.61	0.04	0.32	0.06	0.66	0.03	0.33	0.03	0.76	0.05	0.49	0.02	0.85	0.04	0.63	0.03	0.69	0.08	0.49	0.06
Боскалид	27.01	140	0.46	0.05	0.25	0.04	0.57	0.05	0.28	0.04	0.72	0.02	0.46	0.04	0.90	0.01	0.62	0.04	0.76	0.03	0.47	0.02
Хизалофол-П-эпил	26.66	299	0.42	0.03	0.20	0.11	0.59	0.03	0.28	0.04	0.95	0.04	0.62	0.07	1.25	0.04	0.83	0.03	1.01	0.03	0.50	0.01
Бикасафен	27.69	159	0.57	0.04	0.31	0.07	0.63	0.02	0.33	0.02	0.81	0.02	0.55	0.05	0.95	0.02	0.68	0.02	0.80	0.02	0.56	0.04
Дифеноконазол	29.40	265	0.53	0.03	0.33	0.03	0.60	0.02	0.37	0.02	0.79	0.04	0.59	0.04	0.96	0.02	0.79	0.02	0.82	0.04	0.63	0.02
Азоксистробин	30.63	344	0.50	0.07	0.28	0.08	0.59	0.04	0.31	0.02	0.83	0.05	0.61	0.06	1.01	0.02	0.79	0.03	0.79	0.00	0.58	0.05
Диметоморф1	31.03	301	0.64	0.02	0.44	0.04	0.69	0.03	0.45	0.02	0.82	0.04	0.63	0.08	1.02	0.04	0.84	0.02	0.81	0.03	0.63	0.04
Диметоморф2	32.04	301	0.61	0.01	0.43	0.05	0.64	0.06	0.42	0.00	0.86	0.00	0.65	0.03	1.00	0.04	0.87	0.01	0.76	0.03	0.64	0.05
Пропаквизафол	35.03	299	—	—	—	—	0.28	0.23	0.15	0.14	0.70	0.12	0.58	0.10	1.16	0.09	1.04	0.04	0.91	0.07	0.74	0.05
Флуоксастробин	35.51	188	0.47	0.09	0.32	0.09	0.59	0.02	0.35	0.03	0.59	0.02	0.48	0.05	0.98	0.06	0.86	0.02	0.68	0.03	0.55	0.06
Хизалофол-П-тефурил	38.45	285	—	—	—	—	0.37	0.12	0.20	0.11	0.73	0.12	0.58	0.10	1.03	0.16	0.96	0.05	0.71	0.13	0.65	0.04

Таблица 3. Времена удерживания (t_R), значения m/z ионов, выбранных для количественного определения веществ, относительные факторы откликов веществ, рассчитанные из значений площадей (RF_{TS}) и высот пиков (RF_{TH}), относительные стандартные отклонения площадей (s_{TS}) и высот пиков (s_{TH}), определенные методом газовой хроматографии при анализе ацетоновых растворов смеси пестицидов с концентрацией каждого компонента 0.0909 нг/мл и различными концентрациями 1-глицерилмоноолеата ($n = 3$)

Вещество	t_R	m/z	Концентрация 1-глицерилмоноолеата, мг/мл																		
			0			0.100			0.500			1.00			2.00						
			RF_S	s_{TS}	RF_H	s_{TH}	RF_{TS}	s_{TS}	RF_{TH}	s_{TH}	RF_{TS}	s_{TS}	RF_{TH}	s_{TH}	RF_{TS}	s_{TS}	RF_{TH}	s_{TH}			
Пропамокарб	7.24	58	—	—	—	—	0.12	0.06	0.12	0.43	0.15	0.21	0.10	0.34	0.17	0.17	0.13	0.72	0.08	0.34	0.08
Симазин	10.76	201	—	—	—	—	0.37	0.13	0.10	0.60	0.10	0.39	0.06	0.83	0.17	0.71	0.08	0.69	0.07	0.61	0.06
Тербутилазин	10.96	214	0.50	0.25	0.16	0.11	0.61	0.09	0.22	0.83	0.15	0.47	0.07	1.14	0.07	0.78	0.08	1.02	0.01	0.65	0.01
Диазинон	10.57	179	0.45	0.07	0.17	0.15	0.59	0.10	0.20	0.96	0.08	0.41	0.03	1.23	0.03	0.68	0.08	1.07	0.06	0.57	0.05
Метрибузин	12.60	198	0.77	0.13	0.23	0.16	0.85	0.06	0.28	0.84	0.10	0.62	0.05	0.95	0.03	0.97	0.05	0.85	0.08	0.85	0.01
Металаксил	12.43	160	1.05	0.15	0.40	0.03	0.97	0.06	0.36	0.87	0.08	0.46	0.02	1.24	0.01	0.85	0.05	1.11	0.09	0.60	0.06
Прометрин	12.69	241	0.79	0.10	0.26	0.03	0.70	0.08	0.29	0.86	0.04	0.56	0.03	1.24	0.07	0.97	0.04	1.06	0.05	0.83	0.02
Пиримифос-метил	12.66	290	—	—	—	—	0.27	0.08	0.14	0.07	0.60	0.05	0.35	1.22	0.09	0.86	0.03	0.96	0.13	0.67	0.02
Фенпропидин	12.54	98	0.25	0.20	0.04	0.17	0.28	0.31	0.06	0.13	0.68	0.05	0.28	0.95	0.04	0.38	0.04	0.88	0.06	0.44	0.04
Малатион	13.00	173	—	—	—	—	—	—	—	—	0.30	0.17	0.16	0.76	0.21	0.56	0.08	0.64	0.08	0.51	0.17
Флуфенацет	13.64	151	—	—	—	—	0.23	0.27	0.11	0.07	0.56	0.15	0.44	1.07	0.07	1.05	0.06	0.89	0.07	0.88	0.06
Фенпропиморф	13.22	128	0.66	0.06	0.22	0.03	0.74	0.05	0.27	0.03	0.92	0.03	0.57	1.22	0.04	0.89	0.03	1.07	0.04	0.78	0.03
Тетраконазол	14.00	336	0.61	0.13	0.20	0.11	0.61	0.11	0.22	0.04	0.71	0.04	0.66	1.10	0.07	1.08	0.03	0.96	0.02	0.92	0.05
Триадимефон	13.85	208	0.46	0.10	0.21	0.04	0.64	0.09	0.25	0.05	0.84	0.04	0.65	1.01	0.06	1.00	0.04	0.93	0.02	0.87	0.01
Флуорохлоридон	14.56	311	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.15	0.15	0.80	0.03	1.03	0.21	0.70	0.11
Ципродинил	14.72	224	0.45	0.77	0.10	0.36	0.60	0.03	0.21	0.01	0.80	0.03	0.64	1.17	0.04	0.90	0.05	0.98	0.01	0.78	0.02
Метазахлор	14.70	133	0.51	0.27	0.19	0.15	0.60	0.14	0.22	0.04	0.72	0.08	0.67	1.17	0.13	1.21	0.08	1.18	0.08	1.14	0.07
Пенконазол	14.92	159	0.65	0.23	0.19	0.09	0.55	0.02	0.25	0.02	0.87	0.08	0.65	1.01	0.08	0.88	0.06	0.92	0.03	0.74	0.02
Флуопирам	14.90	173	0.48	0.08	0.09	0.05	0.56	0.06	0.18	0.04	0.74	0.14	0.51	0.99	0.03	0.77	0.00	0.86	0.09	0.63	0.03
Тиабендазол	16.40	201	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.84	0.30	0.91	0.14
Галоксифоп-П-метил	15.18	316	0.81	0.21	0.15	0.05	0.74	0.27	0.28	0.02	0.87	0.05	0.76	1.24	0.08	1.28	0.04	1.04	0.11	1.06	0.04
Паклобутразол	16.10	236	—	—	—	—	—	—	—	—	0.56	0.36	0.20	0.84	0.18	0.44	0.11	1.04	0.51	0.72	0.92
Флутриафол	16.50	123	0.48	0.04	0.15	0.03	0.43	0.12	0.21	0.06	0.75	0.06	0.53	0.90	0.01	0.68	0.05	0.92	0.05	0.65	0.06
Имазалил	16.61	215	—	—	—	—	—	—	—	—	0.72	0.54	0.44	0.69	0.02	0.46	0.02	0.90	0.09	0.63	0.05
Флусилазол	17.08	233	0.57	0.11	0.17	0.07	0.62	0.13	0.22	0.05	0.76	0.02	0.53	0.95	0.06	0.72	0.04	0.84	0.03	0.65	0.05
Протиоконазол-дестро	17.45	186	0.49	0.11	0.16	0.09	0.57	0.05	0.22	0.04	0.84	0.03	0.56	1.04	0.06	0.80	0.05	0.93	0.06	0.69	0.07
Ципроконазол	17.99	222	0.53	0.20	0.28	0.04	0.61	0.28	0.32	0.13	0.84	0.16	0.69	1.08	0.09	0.98	0.06	0.89	0.11	0.86	0.05
Пентиопирад	18.09	177	0.48	0.03	0.11	0.04	0.53	0.11	0.13	0.04	0.76	0.03	0.56	0.94	0.05	0.83	0.04	0.83	0.02	0.68	0.00

Таблица 3. Окончание

Вещество	t_R	m/z	Концентрация 1-глицерилмоноолеата, мг/мл																			
			0			0.100			0.500			1.00			2.00							
			RF_S	s_{rS}	RF_H	s_{rH}	RF_{rS}	s_{rS}	RF_{rH}	s_{rH}	RF_{rS}	s_{rS}	RF_{rH}	s_{rH}	RF_{rS}	s_{rS}	RF_{rH}	s_{rH}				
Пенфлуфен	18.37	141	0.51	0.08	0.16	0.09	0.58	0.03	0.21	0.04	0.76	0.02	0.55	0.00	0.99	0.04	0.77	0.06	0.88	0.03	0.65	0.05
Проликоназол	19.43	259	0.42	1.42	0.18	0.74	0.61	0.38	0.31	0.15	0.90	0.02	0.69	0.06	1.16	0.09	1.02	0.06	1.04	0.14	1.00	0.02
Ленацил	20.41	153	—	—	—	—	0.53	0.04	0.22	0.02	0.51	0.01	0.43	0.05	0.78	0.05	0.77	0.10	0.52	0.34	0.86	0.23
Флуоликоилд	19.71	209	0.23	1.24	0.10	0.50	0.67	0.19	0.21	0.12	0.70	0.06	0.87	0.01	0.96	0.06	1.34	0.09	0.85	0.05	1.22	0.03
Тебуконазол	20.42	250	—	—	—	—	0.57	0.13	0.21	0.05	0.72	0.01	0.90	0.03	0.95	0.02	1.46	0.06	0.83	0.12	1.33	0.06
Дифлюфеникан	20.01	266	0.49	0.06	0.12	0.10	0.61	0.19	0.17	0.09	0.71	0.06	0.64	0.03	0.99	0.05	1.12	0.06	0.85	0.04	0.99	0.03
Проквиназид	20.07	288	—	—	—	—	0.29	0.63	0.11	0.22	0.72	0.08	0.64	0.04	0.97	0.03	0.98	0.05	0.93	0.01	0.98	0.05
Эпоксиконазол	20.69	192	—	—	—	—	0.52	0.03	0.21	0.13	0.64	0.03	0.86	0.02	0.88	0.04	1.31	0.03	0.77	0.01	1.14	0.03
Феноксикарб	21.41	116	—	—	—	—	0.42	0.23	0.21	0.01	1.19	0.71	2.44	1.01	0.93	0.06	1.92	0.08	0.97	0.09	2.08	0.06
Флукасапироксад	21.44	159	0.42	0.17	0.12	0.07	0.58	0.04	0.18	0.08	0.63	0.02	0.67	0.04	0.82	0.03	1.20	0.03	0.72	0.03	1.13	0.03
Фенамидон	21.82	238	0.64	0.14	0.22	0.04	0.65	0.15	0.24	0.14	0.67	0.02	0.83	0.02	0.98	0.05	1.35	0.05	0.84	0.06	1.14	0.04
Тебуфенипирад	21.47	171	0.49	0.13	0.14	0.09	0.65	0.21	0.21	0.05	0.79	0.03	0.79	0.01	0.98	0.05	1.09	0.03	0.84	0.01	0.99	0.02
Флургамон	22.90	120	—	—	—	—	0.45	0.17	0.20	0.07	0.63	0.05	0.48	0.01	—	—	—	—	0.15	0.30	0.51	0.18
Тритриконазол	22.95	235	—	—	—	—	—	—	—	—	0.56	0.37	0.74	0.23	0.84	0.90	1.03	0.09	—	—	—	—
Ипконазол	23.74	125	—	—	—	—	0.53	0.27	0.29	0.10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Аметоктрадин	24.65	176	—	—	—	—	—	—	—	—	2.40	0.15	1.03	0.07	4.63	0.05	5.36	0.10	—	—	—	—
Флуквинконазол	25.27	340	0.60	0.20	0.24	0.10	0.59	0.20	0.31	0.07	0.59	0.08	0.35	0.07	0.86	0.07	0.59	0.04	0.94	0.26	0.60	0.06
Прохлолаз	25.30	70	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Фенбуконазол	26.34	129	0.48	0.17	0.19	0.09	0.39	0.09	0.18	0.09	0.54	0.21	0.37	0.13	—	—	—	—	—	—	—	—
Боскалил	27.01	140	—	—	—	—	0.37	0.24	0.15	0.06	0.49	0.05	0.28	0.04	0.73	0.01	0.44	0.05	0.59	0.19	0.36	0.07
Хизалофол-П-этил	26.66	299	—	—	—	—	0.43	0.16	0.19	0.08	0.66	0.11	0.39	0.05	1.08	0.23	0.66	0.01	0.93	0.20	0.44	0.11
Бикасафен	27.69	159	0.44	0.25	0.17	0.13	0.44	0.13	0.19	0.05	0.64	0.00	0.39	0.03	0.81	0.03	0.52	0.04	0.64	0.12	0.41	0.05
Дифенокназол	29.40	265	—	—	—	—	—	—	—	—	0.73	0.19	0.66	0.15	—	—	—	—	—	—	—	—
Азоксистеробин	30.63	344	—	—	—	—	0.37	0.27	0.22	0.08	0.54	0.16	0.41	0.13	0.91	0.05	0.72	0.05	0.78	0.20	0.53	0.16
Диметоморф1	31.03	301	0.50	0.30	0.31	0.11	0.49	0.14	0.32	0.05	0.62	0.14	0.46	0.11	0.90	0.14	0.78	0.06	0.79	0.06	0.61	0.04
Диметоморф2	32.04	301	—	—	—	—	0.45	0.17	0.41	0.09	0.71	0.20	0.51	0.09	0.89	0.38	0.82	0.18	0.61	0.12	0.60	0.05
Пролаквизафол	35.03	299	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Флуоксастробин	35.51	188	—	—	—	—	0.30	0.24	0.26	0.04	0.53	0.16	0.42	0.10	0.84	0.07	0.79	0.15	0.57	0.24	0.48	0.09
Хизалофол-П-тефурил	38.45	285	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

С другой стороны, факторы отклика галоксифоп-П-метила, металаксила, метрибузина, прометрина, тетраконазола, фенпропиморфа стабильны во всем концентрационном диапазоне независимо от содержания 1-глицерилмоноолеата. Вероятной причиной этого может служить относительно равномерное распределение электронной плотности в молекулах данных соединений и, как следствие, незначительная их сорбция активными центрами по ходу движения в хроматографической системе.

Кроме того, при использовании добавок 1-глицерилмоноолеата для улучшения стабильности факторов отклика пестицидов необходимо принимать во внимание возможность мешающего влияния его пика ($t_R = 24.25\text{--}24.60$ мин) на пики аналитов (аметоктрадин). Игнорирование данного явления может привести к ошибочным результатам. Что касается различий факторов отклика, рассчитанных из высот пиков пестицидов (RF_{rH}) при различной концентрации добавок 1-глицерилмоноолеата, то по сравнению с величинами RF_{rS} они еще больше. При этом разница в RF_{rH} по сравнению с RF_{rS} также увеличивается со снижением концентрации пестицидов.

Следует отметить, что добавка 1-глицерилмоноолеата к ацетоновым растворам позволяет снизить пределы обнаружения некоторых пестицидов вплоть до одного порядка величины (флуопиколит, флуксапироксад, фенпропидин, дифлюфеникан, ципродинил и др.). Также появляется возможность более точно определять пестициды как за счет большей стабильности факторов отклика в широком диапазоне концентраций, так и за счет лучшей повторяемости результатов (s_{rS} и s_{rH} , табл. 1–3). Наиболее яркими примерами могут служить растворы пропиконазола, флуопиколита и ципродинила с концентрацией 0.0909 мкг/мл, для которых добавка 0.500 мг/мл 1-глицерилмоноолеата снижает s_{rS} с 1.42, 1.24 и 0.77 до 0.02, 0.06 и 0.03 соответственно.

Благоприятное влияние добавок 1-глицерилмоноолеата на аналитические параметры методики определения пестицидов можно объяснить конкурентным взаимодействием полярных групп молекул 1-глицерилмоноолеата и пестицидов с активными центрами испарителя, колонки и детектора газового хроматографа. В пользу данного предположения помимо перечисленного выше говорит более сильное влияние добавок 1-глицерилмоноолеата на изменение аналитических параметров пестицидов, молекулы которых содержат сильнополярные группы (схема 1). Аргументом в подтверждение изложенной гипотезы также

может служить увеличение размывания пиков (увеличение соотношения RF_{rS}/RF_{rH}) с уменьшением концентрации 1-глицерилмоноолеата в анализируемых растворах.

Изложенный подход касается газохроматографического определения микроколичеств веществ и может носить универсальный характер. Используемый в данной работе прием дает возможность добиться гораздо более стабильного отклика газохроматографического сигнала в широком диапазоне концентраций аналитов, позволяет снизить пределы обнаружения, нивелировать влияние матрицы на изменение аналитического сигнала, добиться более воспроизводимых количественных результатов. Вероятно, добавки других глицеридов будут также эффективны для улучшения аналитических сигналов и количественных результатов газохроматографического определения микроколичеств пестицидов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Erney D.R., Gillespie A.M., Gilydis D.M., Poole C.F.* Explanation of the matrix-induced chromatographic response enhancement of organophosphorus pesticides during open tubular column gas chromatography with splitless or hot on-column injection and flame photometric detection // *J. Chromatogr. A.* 1993. V. 638. P. 57.
2. *Domínguez A.M., Placencia F., Cereceda F., Fadic X., Quiroz W.* Analysis of tomato matrix effect in pesticide residue quantification through QuEChERS and single quadrupole GC/MS // *Chil. J. Agr. Res.* 2014. V. 74. P. 148.
3. *Zayats M.F.* Challenges of validation of a GC method – matrix effect and deviation from linearity. http://bioforumconf.com/images/Isranalytica2017/Round-table_2_-_Isranalytica-workshop-2017_Zayats_MF.pdf. (20.04.2018).
4. *Lozowicka B., Rutkowska E., Hrynko I.* Simultaneous determination of 223 pesticides in tobacco by GC with simultaneous electron capture and nitrogen-phosphorous detection and mass spectrometric confirmation // *Open Chem.* 2015. V. 13. P. 1137.
5. *Sousa F.A., Costa A.I.G., Queiroz M.E.L.R., Teófilo R.F., Neves A.A., Pinho G.P.* Evaluation of matrix effect on the GC response of eleven pesticides by PCA // *Food Chem.* 2012. V. 135. P. 179.
6. *Gilbert-López B., García-Reyes J.F., Lozano A., Fernández-Alba A.R., Molina-Díaz A.* Large-scale pesticide testing in olives by liquid chromatography–electrospray tandem mass spectrometry using two sample preparation methods based on matrix solid-phase dispersion and QuEChERS // *J. Chromatogr. A.* 2010. V. 1217. P. 6022.
7. *Lemos Mar.F., Lemos May.F., Pacheco H.P., Scherer R.* Monitoring of organophosphorous pesticide residues in samples of banana, papaya, and bell pepper // *Quim. Nova.* 2015. V. 38. P. 268.

8. *Fillâtre Y., Rondeau D., Bonnet B., Daguin A., Jadas-Hécart A., Communal P.-Y.* Multiresidue analysis of multiclass pesticides in lavandin essential oil by LC/MS/MS using the scheduled selected reaction monitoring mode // *Anal. Chem.* 2011. V. 83. P. 109.
9. *Ellison S.L.R., Thompson M.* Standard additions: Myth and reality // *Analyst.* 2008. V. 133. P. 992.
10. *Ferrer C., Lozano A., Girón A.J., Fernández-Alba A.R.* Overcoming matrix effects using the dilution approach in multiresidue methods for fruits and vegetables // *J. Chromatogr. A.* 2011. V. 1218. P. 7634.
11. *Anastassiades M., Maštovská K., Lehotay S.J.* Evaluation of analyte protectants to improve gas chromatographic analysis of pesticides // *J. Chromatogr. A.* 2003. V. 1015. P. 163.
12. *Morales E.* Using analyte protectants and solvent selection to maximize the stability of organophosphorus pesticides during GC/MS analysis. <https://www.agilent.com/cs/library/applications/5991-1808EN.pdf>. (20.04.2018).
13. Use of Analyte Protectants in GC-Analysis a way to improve peak shape and reduce decomposition of susceptible compounds. http://www.eurl-pesticides.eu/library/docs/srm/EURL_Observation-APs.pdf. (20.04.2018).
14. What to pay attention to when using Analyte Protectants (AP). http://www.crl-pesticides.eu/library/docs/srm/AP_UsingAP_SRM.pdf. (22.04.2018).