ОКРУЖАЮЩАЯ СРЕДА

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ

хроматэк

Анализ летучих органических соединений в воздухе методом ГХ/МС с использованием программного обеспечения AMDIS

Аннотация

В последние годы все более остро встает проблема контроля содержания токсичных веществ в атмосферном воздухе, а также в воздухе жилых и офисных помещений.

Воздух является многокомпонентной смесью различных загрязнителей. Современные российские методики ориентируются на определение целых групп загрязняющих веществ, состоящих из десятков и даже сотен веществ. В связи с этим возникает проблема достоверной идентификации анализируемых компонентов.

В 2007 году вступил в силу ГОСТ Р ИСО 16000-6-2007 "Воздух замкнутых помещений. Часть 6. Определение летучих органических соединений в воздухе замкнутых помещений и испытательной камеры путем активного отбора проб на сорбент Tenax TA с последующей термической десорбцией и газохроматографическим анализом с использованием МСД/ПИД" [1].

Анализ проводится методом термодесорбции с использованием газового хроматографа с масс-спектрометрическим детектором. Поскольку воздух является многокомпонентной смесью, некоторые вещества могут разделяться не полностью, что усложняет их идентификацию. Для решения этой проблемы при качественном анализе воздуха может использоваться программное обеспечение AMDIS, поставляемое вместе с библиотекой масс-спектров NIST'05 в составе аппаратно-программного комплекса "Хроматэк – Кристалл 5000" с масс-спектрометрическим детектором.



Описание программного обеспечения AMDIS

Газовая хроматографическая с масс-спектрометрическим детектированием является наиболее достоверным методом идентификации компонентов в сложных смесях. Однако, когда масс-спектры "загрязнены" посторонними пиками в результате совместного элюирования компонентов возникает серьезная проблема при идентификации. Это приводит к неправильной идентификации пиков или к пропуску некоторых совместно элюирующихся компонентов. Кроме этого, на уровне микроконцентраций масс-спектры бывают часто "загрязнены" шумами (фоном) фазы капиллярной колонки.

Самый простой метод извлечения или, другими словами, получения "чистых" спектров заключается в анализе области хроматограммы, не содержащей пиков, и вычитание спектра этой области из спектра максимума пика компонента. Однако, данный метод применим только в случае, когда уровень фонового сигнала относительно постоянный (например, при загрязнении ионного объема масс-спектрометрического детектора). Кроме этого, очень сложные хроматограммы могут не содержать области (участка) достаточной протяженности без пиков компонентов для оценки фона.

Автоматизированный подход для работы с загрязненными спектрами заключается в анализе масс-спектра и его сравнении с библиотечными данными. Если отдельные массы не соответствуют библиотечному спектру, то делается предположение, что они относятся к примеси. Этот метод может идентифицировать следовые компоненты, перекрытые другими соединениями. Программное обеспечение AMDIS (Automated Mass Spectral Deconvolution and Identification System) разработано Национальным институтом стандартов и технологий (NIST) в США, предназначено для интерпретации хромато-масс-спектрометрических данных и позволяет не только провести идентификацию пиков, но и выделить из перекрывающихся пиков отдельные компоненты. AMDIS представляет собой интегрированный набор процедур для автоматизированной идентифицикации компонентов. Интерпретация данных в программе AMDIS состоит из следующих этапов:

1. Анализ шума.
2. Поиск компонентов.
3. Деконволюция.
4. Идентификация компонентов.

На первом этапе происходит анализ фона и расчет уровня шума с коррекцией нулевой линии. Затем анализируются данные для каждого пика. Если есть максимумы пиков в это же самое время для других ионов, то предполагается наличие пика и формируется образцовый пик. На следующем этапе происходит деконволюция, т.е. извлечение одного сигнала из сложной смеси. В результате из хромато-масс-спектрометрических данных выделяются "чистые" спектры для каждого пика и извлекаются близко элюирующиеся пики. И, наконец, происходит идентификация компонентов по библиотекам масс-спектров [2].

Интерфейс программного обеспечения AMDIS имеет несколько окон, в которых отображаются хроматограмма, профиль пика по наиболее интенсивным массам, масс-спектр и информационный лист со списком компонентов (рис. 1).

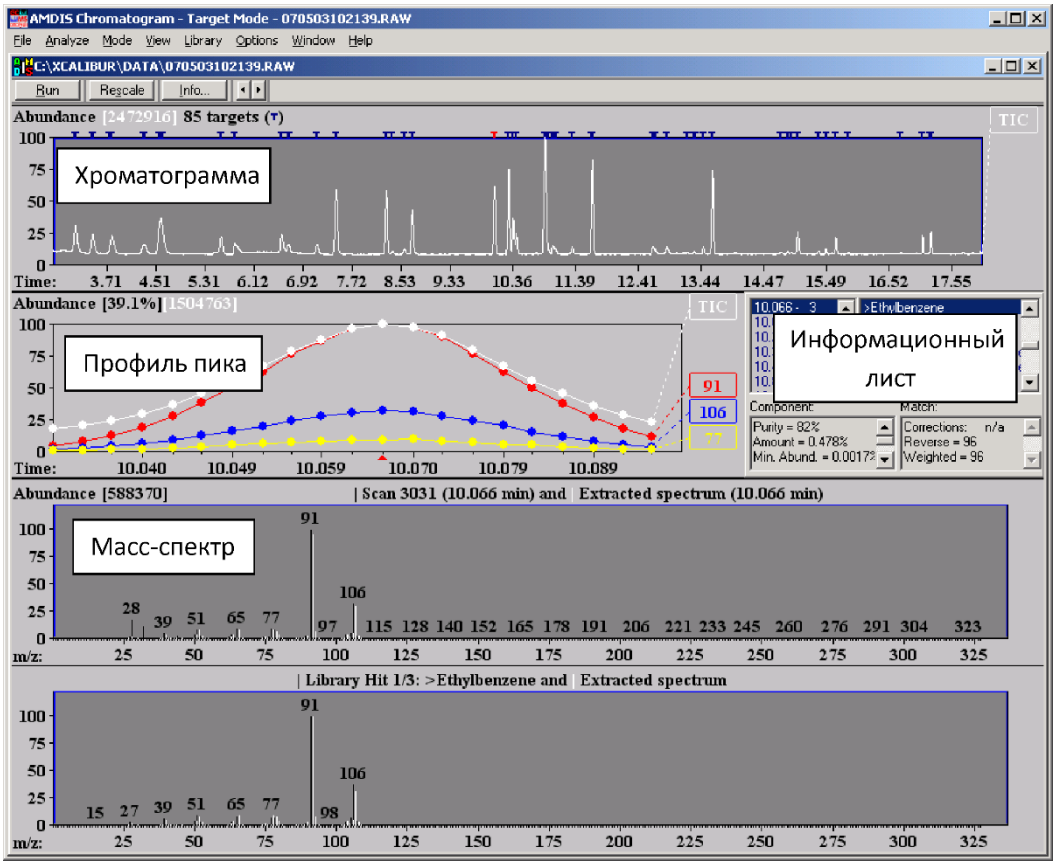


Рисунок 1 – Окно программы AMDIS.

В программном обеспечении AMDIS идентификация компонентов может проводиться с использованием библиотеки масс-спектров NIST или специализированных библиотек. Можно выбирать участок на хроматограмме, который необходимо обработать или задавать обработку только пиков с максимальной высотой. Также имеются другие возможности идентификации компонентов [3].

Экспериментальная часть

В работе проводился анализ стандартной смеси воздуха, содержащего летучие и малолетучие органические соединения, и воздуха, отобранного в офисном помещении. Пробы воздуха отбирались на сорбционные трубки, заполненные Tenax TA, а затем анализировались методом термодесорбции на хромато-масс-спектрометре. Использованное в работе оборудование и условия анализа приведены в табл. 1.

Таблица 1. Оборудование и условия анализа.

Термодесорбер	
Сорбционная трубка	Tenax TA
Десорбция	250 °C, 5 мин
Продувочный газ	гелий, 20 $см^3$/мин
Ловушка (охлаждение)	-10 °C
Ловушка (нагрев)	250 °C, 1 мин
Скорость нагрева ловушки	2000 °C/мин
Газовый хроматограф	**Хроматэк "Кристалл 5000"**
Капиллярная колонка	Varian VF-5MS, 30 м x 0.25 мм x 0.5 µм
Газ-носитель	гелий, постоянный расход 1 $см^3$/мин
Температура колонки	40 °C (4 мин), 8 °C/мин до 130 °C, 20 °C/мин до 220 °C
Температура испарителя	250 °C
Температура переходной линии	250 °C
Сброс	1:10
Масс-спектрометрический детектор	
Температура ионного источника	200 °C
Диапазон сканирования	35-350 а.е.м.
Число сканов в секунду	5
Задержка выхода растворителя	0 мин
Коэффициент усиления детектора	$3 \cdot 10^5$

На рис. 2 приведена хроматограмма стандартной смеси воздуха, содержащая летучие и малолетучие органические соединения.

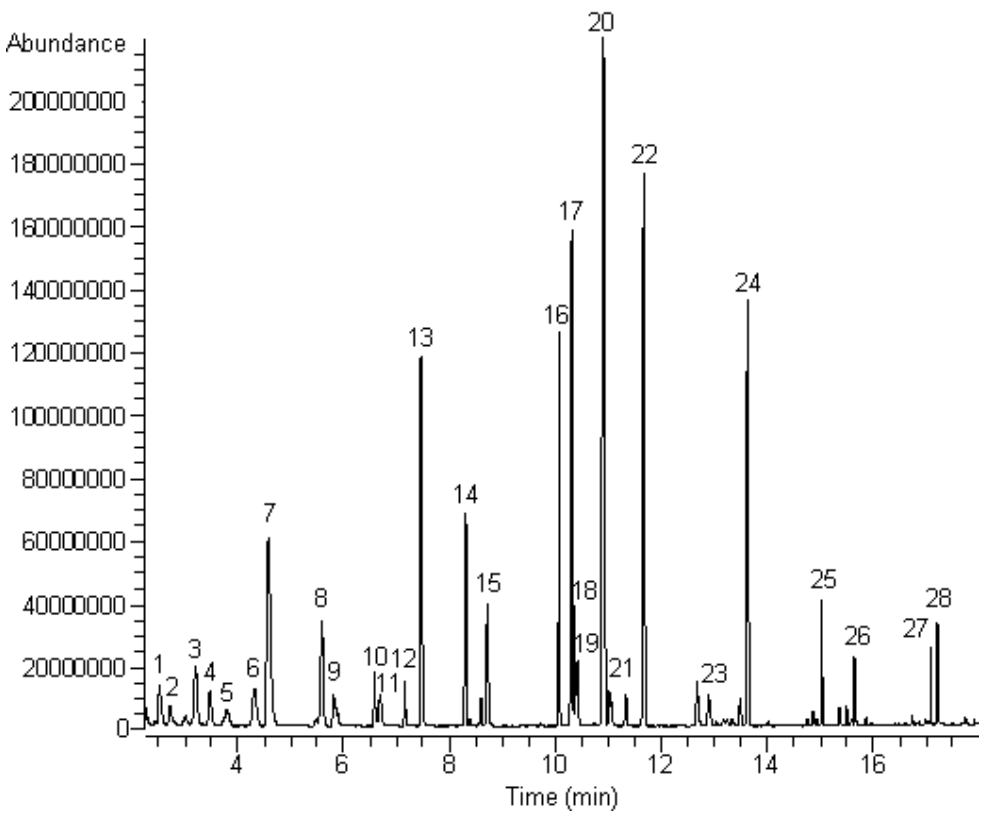


Рисунок 2 – Хроматограмма стандартной смеси воздуха

Идентификация неразделенных компонентов

Поскольку атмосферный воздух является многокомпонентной смесью, некоторые компоненты могут разделяться не полностью или выходить одним пиком. Кроме этого, концентрации веществ значительно отличаются, и большие пики могут перекрывать маленькие пики. Идентификация таких пиков довольно утомительна. Используя программное обеспечение AMDIS, можно значительно упростить этот процесс.

На рис. 3 показан хроматографический пик неразделенной пары компонентов – стирол и о-ксилол. Масс-спектр данного неразделенного пика представляет собой сумму масс-спектров индивидуальных компонентов, и его качественная идентификация приводит к неправильным результатам. На рис. 4 приведены масс-спектры отдельных компонентов, сопоставляя которые можно увидеть, что масс-спектр, показанный на рис. 3, представляет собой наложение масс-спектров стирола и о-ксилола.

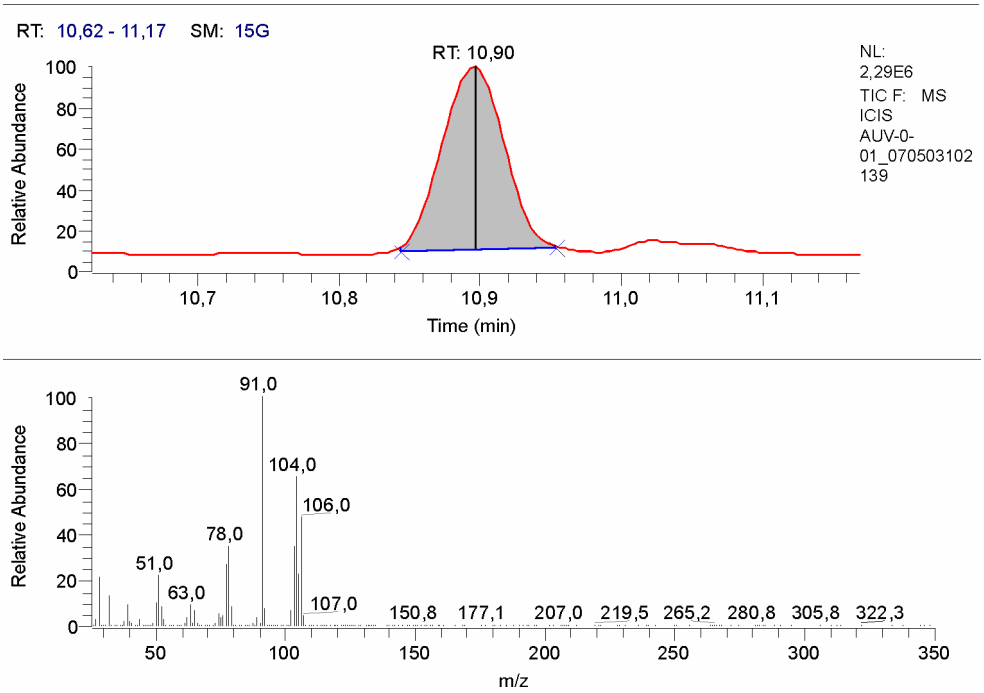


Рисунок 3 – Хроматограмма и масс-спектр неразделенной пары компонентов стирол и о-ксилол

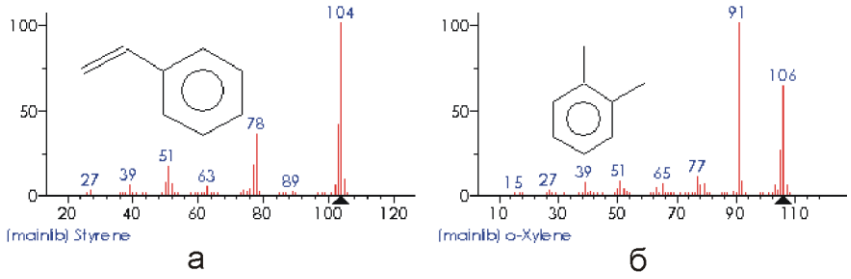


Рисунок 4 – Масс-спектры: а – стирол; б – *о*-ксилол

Обработка хроматограммы, приведенной на рис. 3, в программе AMDIS позволяет выделить и идентифицировать неразделенные компоненты. На рис. 5 показаны хроматографические пики стирола и о-ксилола, выделенные из неразделенного пика по характеристическим ионам (104 – стирол, 91 – о-ксилол).

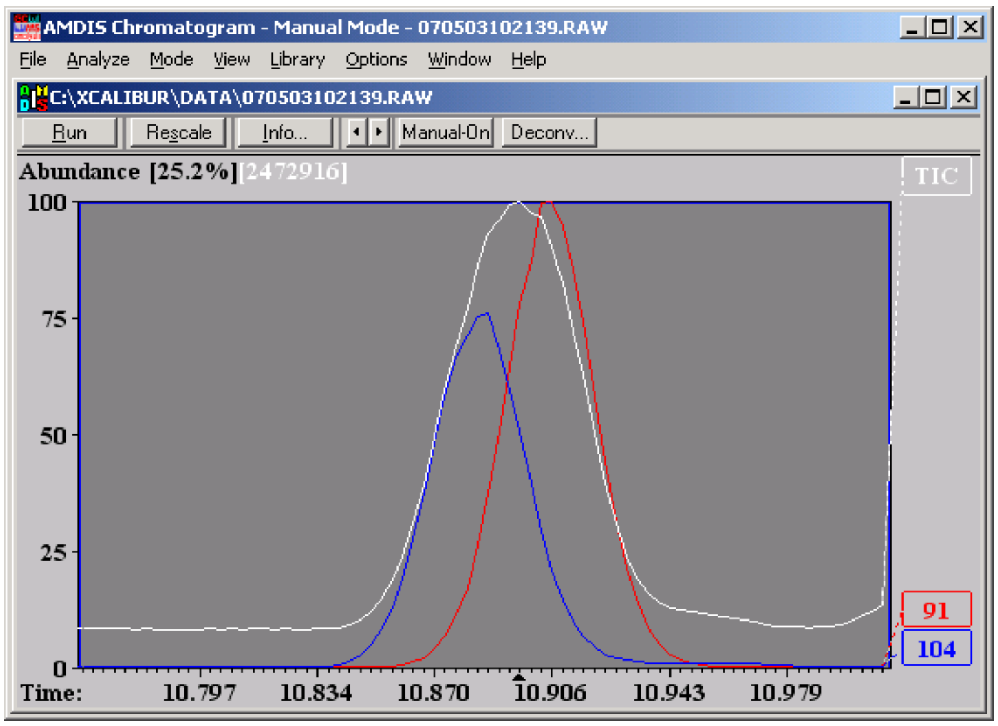


Рисунок 5 – Хроматографические пики стирола (m/z=104) и о-ксилола (m/z=91), выделенные с помощью программы AMDIS из неразделенного пика

После автоматической процедуры деконволюции пользователю выдаются результаты идентификации компонентов (рис. 6). Отчет можно вывести на печать, фрагмент которого показан в табл. 2.

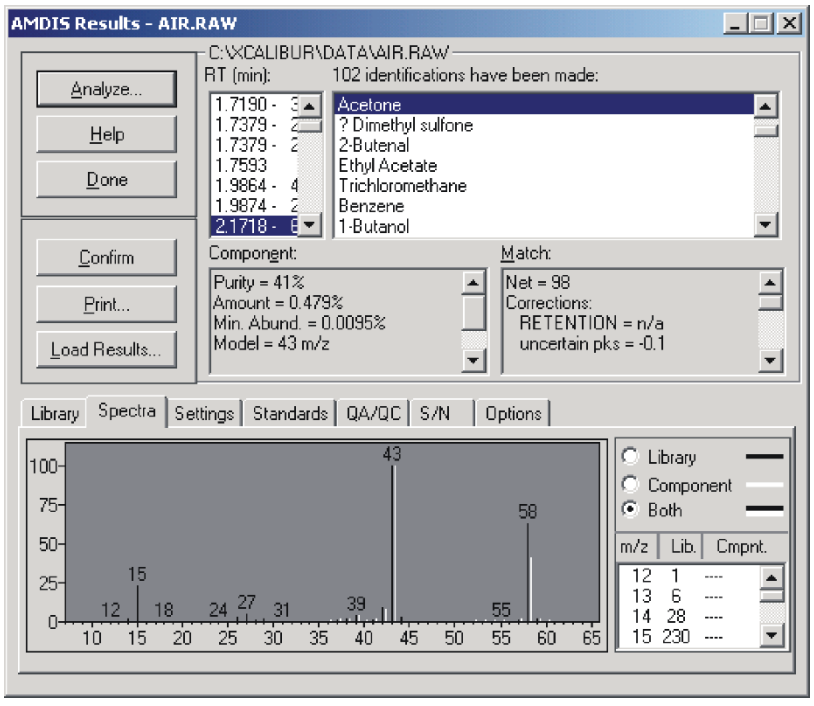


Рисунок 6 – Окно результатов идентификации в программе AMDIS

Таблица 2. Отчет результатов качественного анализа, сформированного программой AMDIS.

RT	Name	Width	Purity	Base Peak	Model	S/N (total)
2.715	>1-Propanol	14.6	36%	9624127	31 m/z	116
3.199	>Hexane	15.0	45%	14852841	43 m/z (72)	150
3.477	>Ethyl Acetate	>18	55%	16700367	43 m/z	144
3.754	>Trichloromethane	>14	3.8%	549149	85 m/z	28
3.786	>1-Propanol, 2-methyl-	>18	51%	6486217	27 m/z	133
4.590	>Benzene	16.0	55%	24114474	78 m/z	175
4.625	>1-Butanol	>18	42%	8730471	56 m/z (78)	144
5.588	>Trichloroethylene	13.9	53%	5627003	TIC	138
6.688	>1-Butanol, 2-methyl-	14.1	30%	2537751	57 m/z	88
7.474	>Toluene	11.9	78%	49988116	91 m/z	270
8.293	>Octane	10.7	82%	25841716	43 m/z	276
8.389	>Hexanal	10.4	15%	662692	72 m/z	50
10.066	>Ethylbenzene	9.7	82%	56765712	91 m/z	283
10.885	>Styrene	10.2	60%	45620352	104 m/z (91)	299
10.952	>Nonane	9.1	18%	1180538	57 m/z	58
11.021	>Cyclohexanone	>11	42%	4083398	TIC	101
11.058	>Heptanal	>8	26%	1840527	TIC	74
12.698	>Benzaldehyde	11.9	19%	1383347	77 m/z	59
12.884	>Phenol	12.4	21%	3284269	94 m/z	68
13.335	>Decane	8.5	13%	797452	57 m/z	45
13.481	>Octanal	8.4	37%	1222056	43 m/z	92
13.637	>Cyclohexane, 1,1-dimethoxy-	9.1	84%	42362824	101 m/z	316
15.035	>Acetophenone	9.1	61%	12200868	105 m/z	158
15.497	>Undecane	7.4	29%	2112301	TIC	76
15.658	>Nonanal	7.9	57%	3529771	57 m/z	138
17.079	>Dodecane	5.5	59%	7415472	TIC	146
17.211	>Naphthalene	6.7	14%	4168972	128 m/z (41)	73
17.216	>Decanal	5.9	51%	2934850	41 m/z	145

Более сложная проблема идентификации компонентов наблюдается, когда концентрация одного из компонентов неразделенного пика значительно больше концентрации другого компонента. В этом случае обычный библиотечный поиск по масс-спектру хроматографического пика приводит к идентификации только основного компонента, не замечая компонентов с меньшими концентрациями.

На рис. 7 приведена хроматограмма неразделенного пика бензола и бутанола. Поскольку концентрация бензола значительно превышает концентрацию бутанола, обычная идентификация по масс-спектру пика дает единственный вариант – это бензол.

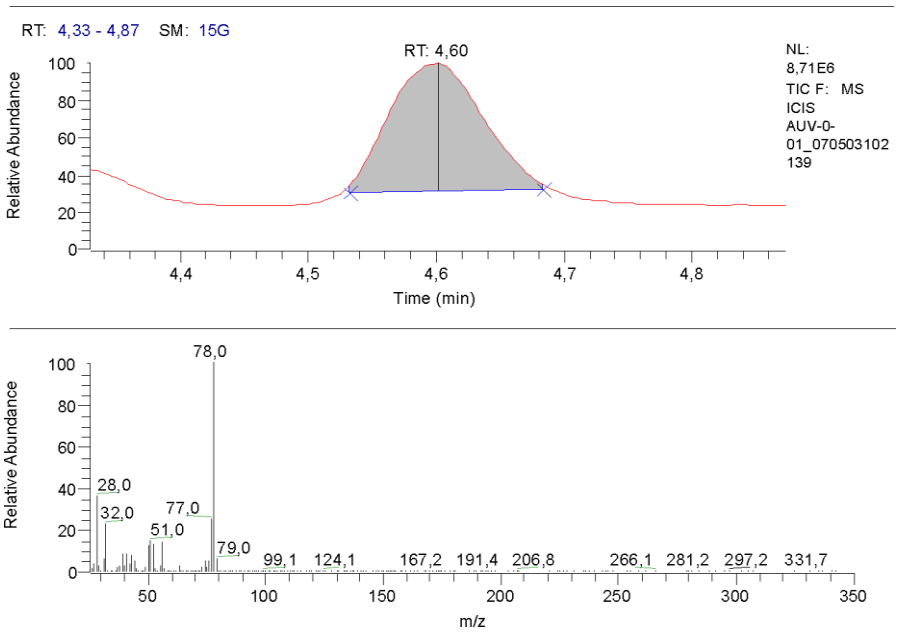


Рисунок 7 – Хроматограмма и масс-спектр неразделенной пары компонентов бензол и бутанол

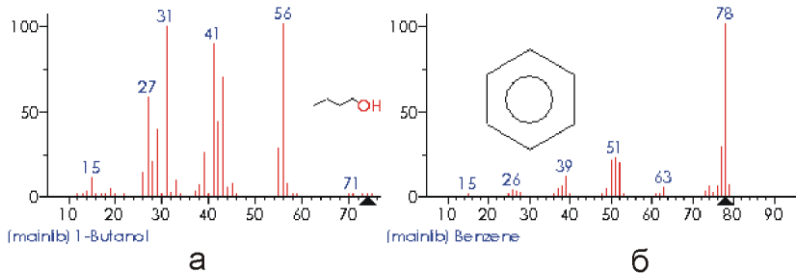


Рисунок 8 – Масс-спектры: а – бутанол; б – бензол

Результат обработки данной хроматограммы в программе AMDIS, приведенный на рис. 9, показывает, что хроматографический пик соответствует неразделенной паре компонентов – бензол (m/z=78) и бутанол (m/z=56).

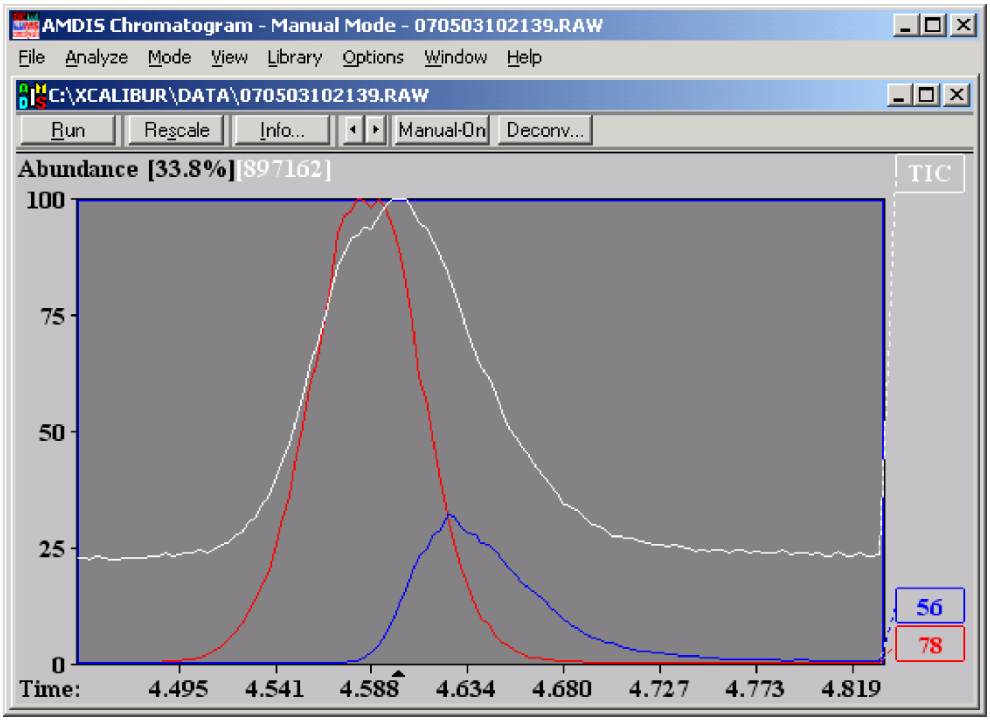


Рисунок 9 – Хроматографические пики бензола (m/z=78) и бутанола (m/z=56), выделенные с помощью программы AMDIS из неразделенного пика

Анализ загрязнителей на уровне микроконцентраций

При анализе атмосферного воздуха и воздуха жилых помещений загрязнители присутствуют на уровне микроконцентраций. На рис. 10 приведена хроматограмма воздуха, отобранного в офисном помещении, содержащая более 100 компонентов.

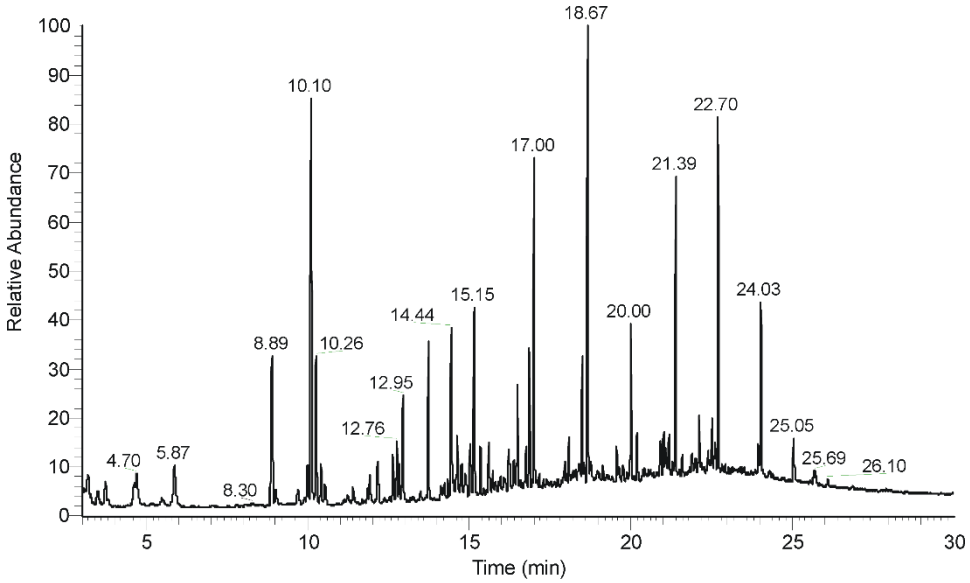


Рисунок 10 – Хроматограмма воздуха, отобранного в офисном помещении.

При очень низких концентрациях очень трудно извлекать сигнал из сложного фона. Для ручной идентификации компонентов может потребоваться несколько часов. Решением этой проблемы является программное обеспечение AMDIS. На рис. 11 приведен участок хроматограммы, содержащий пик фурфурола на уровне порядка 5 мкг/м^3. Цветные линии показывают хроматограммы по характерным для фурфурола массам (95 и 96). Белой линией

показана хроматограмма по полному ионному току. При ручной идентификации аналитик может пропустить пик фурфурола, поскольку он находится на уровне шумов. Процесс автоматической идентификации в программе AMDIS занимает менее минуты, по окончании которого выдается список, содержащий более 100 компонентов.

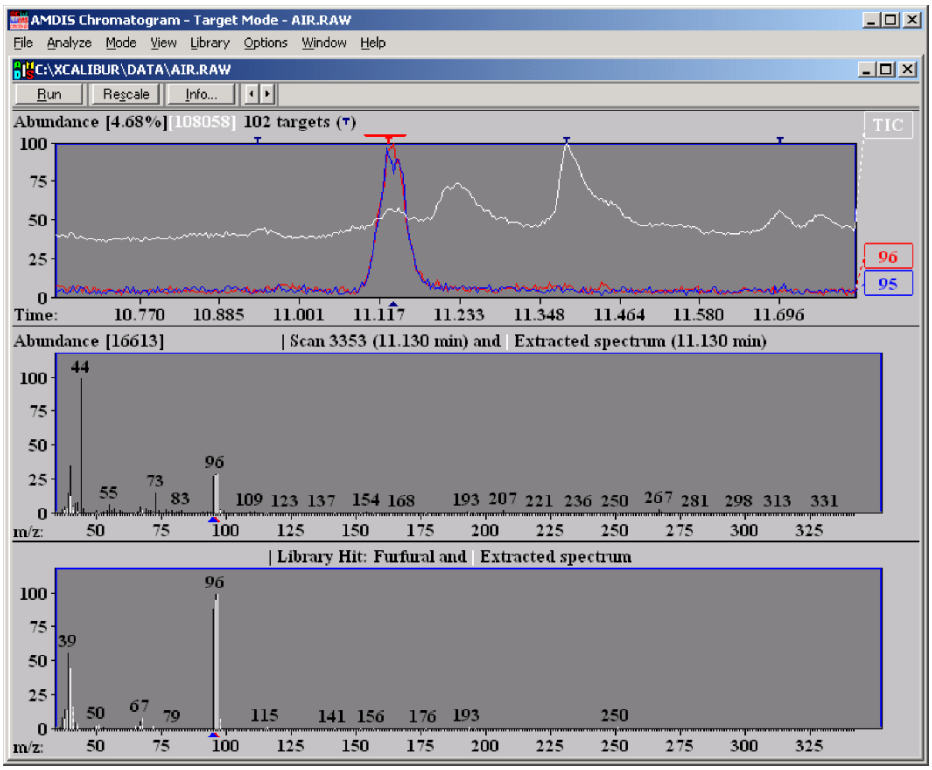


Рисунок 11 – Хроматографический пик фурфурола, выделенный с помощью программы AMDIS.

Заключение

Воздух помещений содержит большое количество летучих органические компоненты, многие из которых являются токсичными. Большинство этих компонентов дают строительные материалы, ковровые покрытия и мебель. Анализ воздуха проводят методом термодесорбции с использованием хромато-масс-спектрометра. Обычно легко идентифицировать большие хорошо разделенные пики. Однако многие компоненты могут не полностью разделяться, что усложняет их идентификацию. При использовании программного обеспечения AMDIS процесс идентификации данных пиков значительно упрощается, позволяя автоматизировать анализ и получать более точные результаты.

Список литературы

1. ГОСТ Р ИСО 16000-6-2007 "Воздух замкнутых помещений. Часть 6. Определение летучих органических соединений в воздухе замкнутых помещений и испытательной камеры путем активного отбора проб на сорбент Tenax TA с последующей термической десорбцией и газохроматографическим анализом с использованием МСД/ПИД". – М.: Стандартинформ, 2007.
2. Stein S.E. An Integrated Method for Spectrum Extraction and Compound Identification from GC/MS Data // Journal of the American Society of Mass Spectrometry. 1999. V.10. P.770-781.
3. D'Arcy P., Mallard W.G., Reed J. Amdis Manual. – Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology, 2005.

Предоставленная информация может быть изменена без предварительного уведомления
© ЗАО СКБ "Хроматэк". Все права защищены
Йошкар-Ола, Российская Федерация