

ОБЛАДНАННЯ ТА МАТЕРІАЛИ

П. Д. ПЕРКИНС

ВОЗМОЖНОСТИ НАСТОЛЬНОГО ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРА ДЛЯ АНАЛИЗА ДИОКСИНОВ.

ПРИМЕНЕНИЕ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЙ (ГХ/МСД) СИСТЕМЫ HP 6890/5973 GC/MSD ДЛЯ АНАЛИЗА ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Аналитические методы, применяемые сегодня

В настоящее время для анализа диоксинов применяют масс-спектрометрию высокого разрешения (МСВР). Именно с этим связывают высокую стоимость самого анализа. Применение при анализе менее дорогих приборов предполагает более сложную подготовку проб, улучшение хроматографического разделения компонентов, а также повышение чувствительности настольных хромато-масс-спектрометров [1, 2].

По сравнению с предыдущими моделями настольных масс-спектрометров, модель HP 5973 демонстрирует значительно большую чувствительность в режиме ионизации электронным ударом, благодаря многим усовершенствованиям конструкции масс-спектрометра.

Анализ с помощью системы ГХ/МСД

Цель настоящей работы – установить пределы обнаружения 2,3,7,8-тетрахлордибензо-*p*-диоксина посредством системы ГХ/МСД, настроенной в соответствии с условиями, приведенными далее. Необходимо было определять менее 0,2 пг диоксина.

Выбранный образец с концентрацией 5 пг/мкл – 5 ppb, 2,3,7,8-ТХДД, в смеси гексан /эфир (95/5) разбавляли в 100 раз, добавляя чистый гексан. Чистоту гексана проверяли в ходе предварительного "холостого опыта" на ГХ/МСД с применением выбранных масс.

Для идентификации использовали природное соотношение содержания изотопов хлора для ионов с $m/z = 321,9/319,9$ для растворов обеих используемых концентраций. Кроме того, линейность зависимости сигнал детектора/концен-

трация для иона с $m/z = 321,9$ была проверена для большого диапазона концентраций.

Выводы

Оказалось, что соотношение интенсивностей ионов с $m/z = 321,9/319,9$ согласуется с природным соотношением изотопов, равным 78 %.

Сравнение коэффициентов чувствительности, определенных для обеих концентраций – 0,05 и 5 пг/мкл, обнаружило их хорошее совпадение 24,6 и 23,0. Соотношение сигнал/шум для пиков, полученных при использовании раствора концентрацией 0,05 пг/мкл, составляло 4:1, что и определяет предел обнаружения анализируемых компонентов в первом приближении.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что НР 5973 МСД, работающий в режиме ионизации электронным ударом, прекрасно подходит в качестве относительно недорогого прибора, позволяющего производить анализ следовых количеств диоксинов, согласно методам EPA* № 625 и 613 [3]. Для 2,3,7,8-ТХДД предел обнаружения с использованием НР 5973 МСД оказался сравнимым с пределом обнаружения этого вещества, измеренным на МСВР. Разумеется, предел чувствительности методики существенно зависит от многих факторов: типа образца, степени его чистоты и пр.

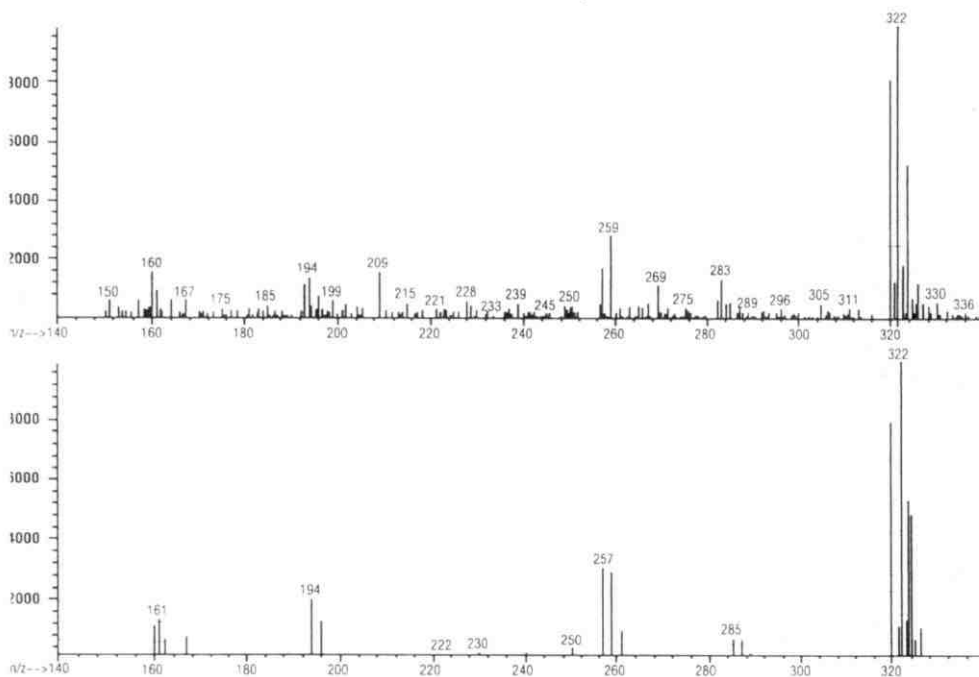


Рис. 1. Соответствие спектра 2,3,7,8-ТХДД, полученного экспериментально, спектру, найденному в библиотеке масс-спектров. Фактор совпадения – 90 %.

* Американское агентство по охране окружающей среды.

Чувствительность методики можно повысить посредством введения больших объемов пробы [4]. Последующие исследования будут направлены на определение чувствительности системы НР 5973 в режиме химической ионизации с регистрацией отрицательно заряженных ионов, что, несомненно, должно увеличить как чувствительность, так и селективность метода.

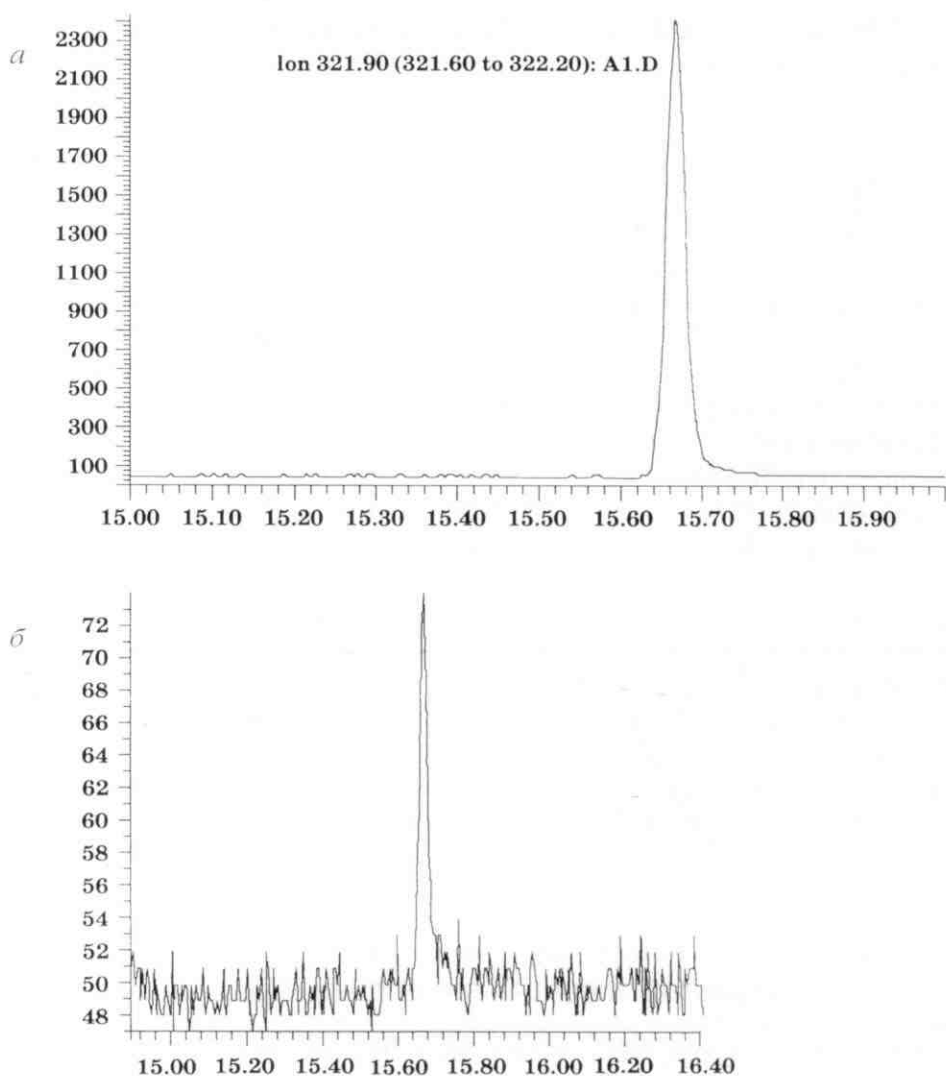


Рис. 2. Хроматограммы растворов 2,3,7,8-ТХДД, полученные в режиме селективного ионного мониторинга (СИМ):

a – концентрация 2,3,7,8-ТХДД 5 пг/мкг (площадь пика 4091 у. е.);

б – концентрация 2,3,7,8-ТХДД 0,05 пг/мкг (площадь пика 19,4 у. е.);

соотношение сигнал/шум (m/z) 321,9 = 19,4 у. е.

Результаты, полученные с помощью новой усовершенствованной настольной ГХ/СМД системы, свидетельствуют о том, что анализ диоксинов можно проводить и на относительно недорогом приборе.

HP-6890 с HP 5973 МСД	
Режим ввода пробы	Импульс давления в режиме без деления потока, лайнер с одним конусом, с силанизированной стекловатой кат. № 5062–3587
Колонка	HP-5MS: 30 x 250 мкм (пленка): поперечно-сшитый с 5 % фенил/метилсилоксана HP № 1909S-433
Газ-носитель	Гелий, линейная скорость потока 37 см/с
Температурная программа – изотермический режим – программирование температуры	70 °C, 1,5 мин до 150 °C со скоростью 25 °C/мин до 280 °C со скоростью 10 °C/мин
Программа изменения давления Постоянная скорость потока	1,5 мин со скоростью 0,17 МПа/мин 1,0 мл/мин
Параметры МСД Температура, °C – интерфейса – ионного источника – квадруполь Настройка Ток эмиссии, мкА СИМ-режим, напряжение на ЭУ (автонастройка), В Удерживание растворителя, мин Время считывания массы, мс СИМ ионов с m/z	 300 230 106 автоматическая 35 400 14 125 319,9; 321,9
Автосамплер	HP 7673B
Химстанция	G 1701A

1. Gardnali P. R. et al. Chemosphere. – 1996. – 32, № 1. – P. 1–11.
2. Malisch R. et al. Chemosphere. – 1996. – 32, № 1. – P. 31–44.
3. Code of Federal Regulations, Title 40, Vol. 13, Parts 136–149, Appendix A, Revised, July 1, 1997. U.S. Government Printing Office (via GPO Access; CITE: 40CFR136). Method 613 – 2,3,7,8-tetrachloro-dibenzo-p-dioxin by GC/MS (SIM). Method 625. – Base/Neutrals and Acids, Semivolatiles by GC/MS (SCAN).
4. Doherty L. Enhancing Pesticide Analysis with a Highly Sensitive GC/MSD System: Application Note. HP Pub. № (23) 5966-0370E (1997).