

ОБЛАДНАННЯ

УДК 543.544

БОЛДЕСКУЛ И. Е., ПОКРОВСКИЙ В. А.,
АЙХХОФФ УВЕ

МОБИЛЬНЫЕ ХРОМАТО-МАСС-СИСТЕМЫ БРУКЕР: ЧЕТВЕРТЬ ВЕКА В ЭКОЛОГИЧЕСКОМ МОНИТОРИНГЕ

Мобільні хромато-мас-спектрометричні лабораторії широко використовуються для екологічного моніторингу довкілля на місці, для визначення слідових кількостей токсичних речовин у районах розміщення промислових та військових об'єктів, в аварійних ситуаціях під час транспортування хімікатів та ін.

Точність кількісного аналізу порівняна з результатами, одержуваними у стаціонарних лабораторіях.

У роботі на конкретних прикладах показано можливості екологічної мобільної хромато-мас-системи нового покоління серії EM-640 фірми "Брукер" (Німеччина).

Mobile chromato-mass-spectrometric laboratories are widely used for on-site environmental monitoring, identifying trace quantities of toxic substances on industrial and military facility sites, during accidents and transportation of chemicals etc.

Accuracy of the quantitative analysis is comparable to the of results obtained in stationary laboratories.

Using concrete examples, the present work describes specific properties of the environmental mobile chromato-mass-system of new generation of EM-640 series, Bruker firm (Germany).

Основанная 27.04.1960 г. фирма «Bruker Physik AG» превратилась из университетской лаборатории в международную группу, занимающую одну из ведущих позиций в мире по производству аналитических и научных приборов [1, 2].

Являясь одним из лидеров по разработке и производству Фурье-спектрометров ядерного магнитного (ЯМР) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), а также приборов для ИК- и Раман-спектроскопии, специалисты фирмы «Брукер» создали импульсный Фурье-спектрометр ионного циклотронного резонанса, имеющий самую высокую на сегодняшний день разрешающую способность из всех используемых методов масс-спектрометрии.

Начиная с 1980 г., фирма «Bruker Franzen Analytik GmbH» в г. Бремен (в настоящее время – «Bruker Daltonik GmbH») с 1980 г. налаживает произ-

водство мобильных квадрупольных масс-спектрометров, время-пролетных масс-спектрометров, масс-спектрометров на ионных ловушках и хроматографов. Мобильные хромато-масс-(ГХ/МС)-спектрометры нашли широкое применение во многих странах для анализа токсичных веществ и контроля загрязнения окружающей среды.

Следующим шагом в этом направлении было создание в 1991 г. новой фирмы «Bruker Saxonía» в г. Лейпциге, где разрабатываются системы и анализаторы, предназначенные для определения токсичных, радиоактивных и биологически активных веществ в минимальных концентрациях.

Мобильные ГХ/МС-лаборатории для контроля окружающей среды

Первые мобильные хромато-масс-спектрометры ММ-1 фирмы «Брукер» и их модификации МЕМ и ММ-2 (как и производимые в настоящее время модели ЕМ-640) стали эталоном чувствительных и надежных приборов для определения в следовых количествах токсичных веществ в районах размещения промышленных и военных объектов, а также для экологического мониторинга окружающей среды (воздуха, почвы и вод).

При работе в режиме селективного мониторинга уже первые модели приборов могли одновременно осуществлять количественный анализ более 60-ти заданных веществ из обширного библиотечного списка. Измеренные концентрации веществ автоматически сравниваются с допустимыми пределами и активизируют (в случае превышения нормы) срабатывание системы оповещения, а встроенная в машину система ориентации позволяет непрерывно привязывать измеренные концентрации определяемых веществ к месту проведения анализа.

Приборы могут быть использованы в аналитических лабораториях как обычные квадрупольные масс- или хромато-масс-спектрометры. Однако их основное назначение – это химико-аналитический контроль окружающей среды в полевых условиях. Для этого ГХ/МС-модуль монтируется в автомобиле и работает как во время его остановки, так и в движении [3].

В настоящее время для качественного и количественного химического анализа проб природных и искусственных объектов в гражданских экологических и токсикологических исследованиях широко используются два типа хромато-масс-спектрометров, выпускаемых фирмой «Брукер»:

- ЕМ-640 – с мембранным вводом и ион-геттерным насосом,
- ЕМ-640S – с прямым вводом и турбомолекулярным насосом,

состоящих из газового хроматографа, квадрупольного масс-спектрометра и персональной ЭВМ, все системы которых весьма устойчивы при работе в полевых условиях и в режиме движения.

Некоторые технические характеристики хромато-масс-спектрометров типов ЕМ-640S ЕМ-640, выпускаемых фирмой «Брукер», приведены в таблице 1.

Таблица 1

**Основные параметры квадрупольных масс-анализаторов
EM- 640 и EM-640S**

Параметры	Типы масс-анализаторов	
	EM-640S	EM-640
Диапазон масс, а. е. м. (m/z)	2...640	2...640
Пределы допустимой основной относительной погрешности измерения массы, %, не более	± 1	± 1
Разрешение (на уровне 10 % от высоты пика), а. е. м. (m/z), не менее	0,2	0,2
Максимальная скорость сканирования, а. е. м. (m/z)	2000	2000
Предел обнаружения (при инъекции метилстеарата и отношении сигнал/шум: 10/1 на молекулярном ионе m/z = 298 нг)	50	1
Стабильность шкалы масс: отклонение в течение 1 мес., ppm, не более	0,1	0,1
Потребляемая мощность, Вт	250	250
Напряжение питания, В:		
– переменного тока	220	220
– постоянного тока	24	24
Габаритные размеры, мм	550x450x350	550x450x350
Масса, кг	60	60
Условия эксплуатации:		
– температура, °С	0–45	0–45
– влажность, %	20–80	20–80

Системы состоят из центрального масс-спектрометра (МС) с внешними устройствами обработки данных и периферийных модулей (рис. 1).

Модульная концепция обеспечивает оперативную смену соответствующих модулей. Так например, можно быстро заменить газовый хроматограф при работающем масс-спектрометре.

При необходимости можно также быстро обновить аппаратно-программное обеспечение рабочей станции или персональный компьютер, а также использовать дополнительные данные банка NIST или аналогичных коммерческих баз данных для расширения (обновления) бортовой библиотеки.

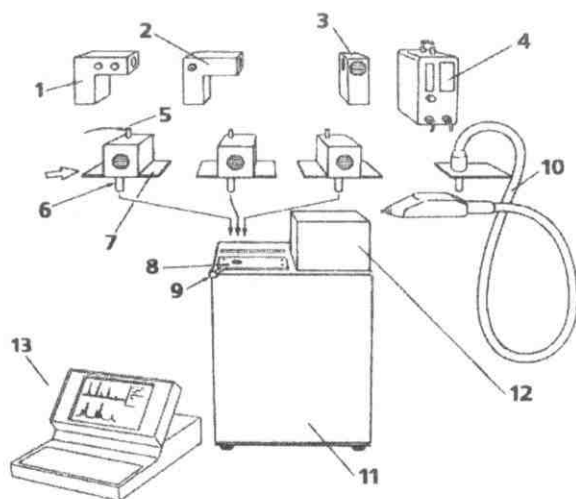


Рис. 1. Модульная конструкция спектрометров EM-640 и EM-640S

- 1 – комбинированный модуль инжектора и десорбера,
- 2 – модуль автоматического пробоотбора воздуха,
- 3 – модуль подачи газа,
- 4 – водяной пробоотборник,
- 5 – инжектор /ГХ интерфейс,
- 6 – прямой модуль входа в ГХ/МС,
- 7 – модульная плата,
- 8 – фиксирующая платформа,
- 9 – фиксирующий уровень,
- 10 – универсальный пробоотборник,
- 11 – масс-спектрометр,
- 12 – периферийный модуль электроники,
- 13 – внешняя система управления и обработки данных

Мобильная ГХ/МС-система EM-640 имеет предельно устойчивую вакуумную систему, позволяющую длительное время поддерживать рабочие условия системы, включая измерения во время движения.

Типичные случаи применения мобильной ГХ/МС-лаборатории содержатся в приложениях [4–17]. В частности, системой EM-640 оснащены пожарные службы и береговая охрана ФРГ с целью проведения анализа на месте при химических авариях и пожарах [4, 5].

Мобильная ГХ/МС-система также используется для определения следовых загрязнений в воде [6–8], почве [9–11] и воздухе [12–14]. Помимо идентификации наркотиков [15], самым важным применением системы является контроль, который на месте проводит Организация по запрету и уничтожению химического оружия (PCW) [16, 17]. Для этого случая, помимо модификации некоторых узлов спектрометра, были разработаны специальные аналитические процедуры и методы оценки качества измерений.

Обе системы состоят из центрального масс-спектрометра и взаимозаменяемых периферийных ГХ-модулей, что позволяет осуществлять быстрый переход, например, от инжектора к термодесорберу или между ГХ-модулями с разными колонками.

Масс-спектрометр EM-640S состоит из компактной вакуумной системы, включающей ионный источник, квадрупольный анализатор, двойной детектор с каналными электронными умножителями, и электронной системы для управления спектрометром и системой обработки данных. Время подготовки к аналитической работе составляет менее 10 мин, а с учётом процедуры гарантии и контроля качества измерений – менее чем 1 ч.

В зависимости от физического состояния и типа анализируемых веществ, а также окружающей среды, используются разные периферийные модули в сочетании с EM-640. При подсоединении ГХ-модуля необходимо определить тип наполнителя и выбрать длину колонки. Часто проще иметь 2–3 модуля с разными колонками, чем менять колонки. Рассмотрим некоторые конфигурации модулей пробоотбора для различных применений.

Анализ поверхностей

При помощи прямого универсального модуля пробоотбора можно анализировать почву, отложения, твердые отходы, поверхности, древесину, конкреции, асфальт и т. п. В данном случае используется прямой контакт, и пробоотборник крепится к нагреваемой мембранной приставке. Так, для анализа почвы, загрязнённой тринитротолуолом (ТНТ) [12], температура пробоотборника 100 °С оказалась достаточной (рис. 2).

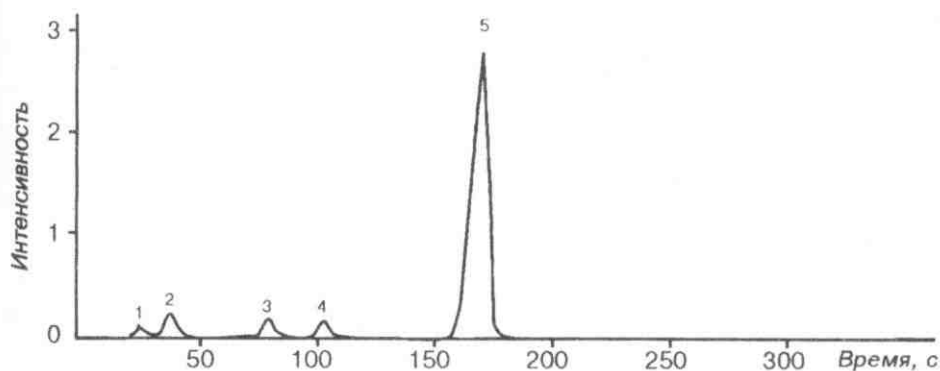


Рис. 2. Анализ образца почвы, загрязненной ТНТ

- 1 – 1-метил-2-нитробензол,
- 2 – 1,2-диметил-3-нитробензол,
- 3 – 2-метил-1,3-динитробензол,
- 4 – 2,4-динитробензолацетатная кислота,
- 5 – 2-метил-1,3,5-тринитробензол (ТНТ)

Анализ почвы, отложений и твердых отходов

Для повышения чувствительности системы при анализе почвы, отложений и твердых отходов, вместо прямого пробоотборника, часто используется непосредственный ввод адсорбционной трубки в термодесорбционный блок, либо комбинированный инжектор-десорбер, либо модули термодесорбции, устанавливаемые на ГХ-модуле. После быстрой экстракции используется стандартный ГХ-модуль с инъекцией либо через комби-инжектор, либо через инжектор с/или без расщепления. Рис. 3 показывает результат измерения грунта, содержащего ТНТ и продукты его разложения [10].

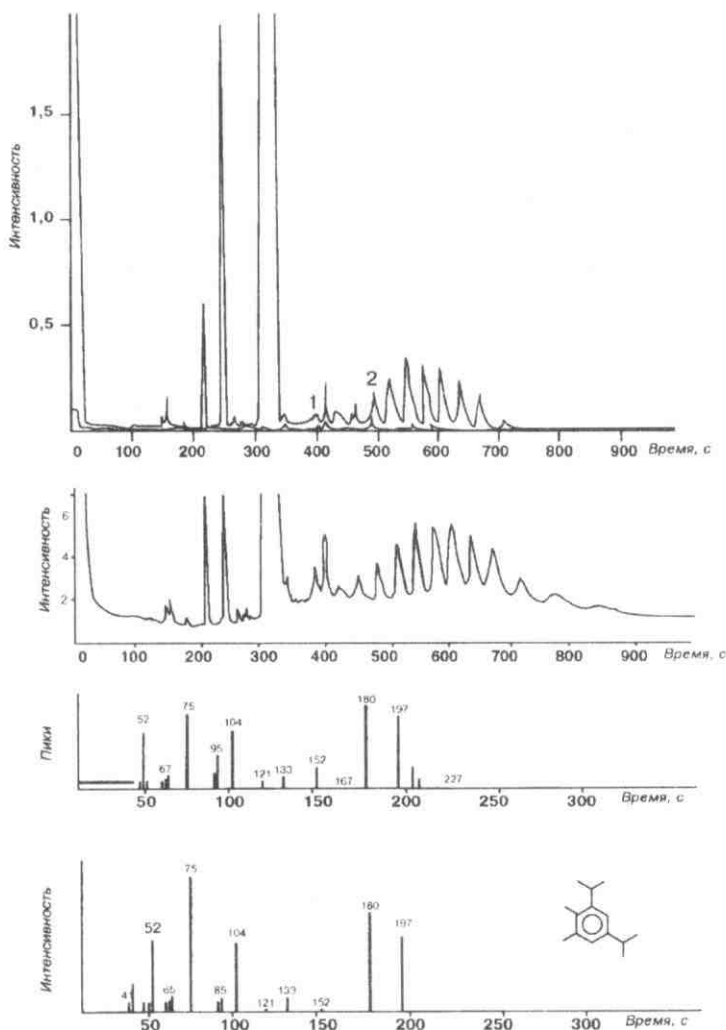


Рис. 3. Программное разделение пиков в хроматограмме полного ионного тока и идентификация пика со временем удерживания 408,5 с

В табл. 2 перечислены соединения, идентифицированные при помощи библиотеки NIST.

Таблица 2

**Соединения, идентифицированные при использовании
поисковой программы с библиотекой NIST**

Соединение	Время удерживания, с
1-Метил-2-нитробензол	103
1,2-Диметил-3-нитробензол	153
1,2-Диметил-4-нитробензол	179
2-Метил-1,3-динитробензол	214
2-Метил-1,4-динитробензол	245
1,4,6-Триметилнафталин	266*
1,4,6-Триметилнафталин	276*
Этилиден-нитробензол (изомер)	281
2-Метил-1,3,5-тринитробензол	329
Антрацен	347
1,2-Бензокарбоксикислота бис (2-метилпропил) эфир	404
4-Метил-3,5-динитробензамин	406**
2-Метил-3,5-динитробензамин	409
Пирен	439
Пирен	452*
Нонадекан	460***
Нонадекан	490***
Нонадекан	519***
Нонадекан	548***
Нонадекан	577***
Нонадекан	606***

* Изомеры

** Не идентифицирован по NIST

*** Изомеры и гомологический ряд

Анализ газов/воздуха с высокими концентрациями веществ (<1 ppm) можно проводить прямым универсальным пробоотборником. Этот пробоотборник позволяет в течение нескольких секунд брать пробу воздуха, и эта проба затем анализируется в течение 2–3 мин в зависимости от присутствующих компонентов. Пробы рассчитываются во время проведения анализов (в том числе и предыдущих) с использованием программ разделения пиков и идентификации.

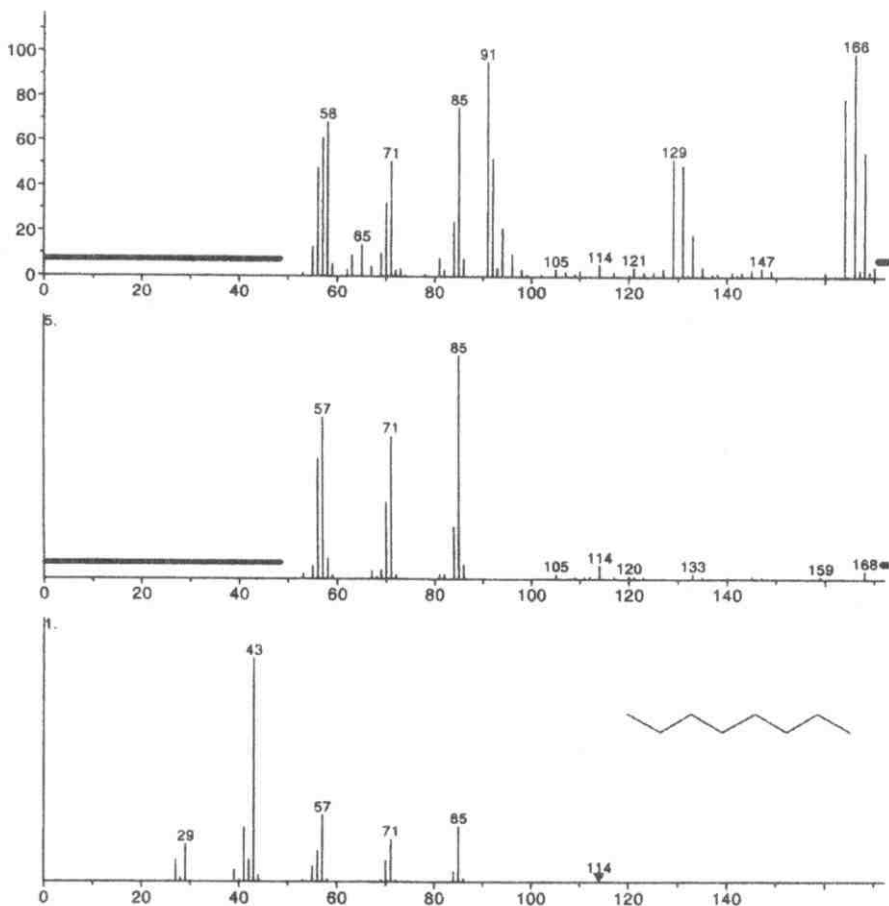


Рис. 4. Хроматограмма полного ионного тока пробы воздуха с программным разрешением пиков индивидуальных компонентов и МС-идентификация *n*-октана (12)

Для проведения анализа газов/воздуха с низкими концентрациями веществ (>10 ppb) используются ГХ-модуль и термодесорбер комби-инжектора или термодесорберный модуль. Соединения собираются омывающим воздухом, прокачиваемым при помощи ручного насоса через трубку, заполненную адсорбентом. Этот метод применяется также в случаях, когда присутствуют очень сложные смеси с высокими концентрациями. Для повторяющегося автоматического анализа в одном и том же месте используется автоматический пробоотборник воздуха вместе с ГХ-модулем.

Анализ образцов воды из канала демонстрирует возможности применения ЕМ-640 на месте, с использованием ГХ-модуля и термодесорберного блока комби-инжектора или термодесорберного модуля. ЕМ-640, специальным образом смонтированный в большой передвижной лаборатории, был доставлен к каналу. Предыдущие измерения показали, что верхний участок канала располагается ближе всего к промышленным источникам загрязне-

ний. Однако в канал, на протяжении всей его длины, вливаются стоки дренажных труб и, следовательно, возможны дополнительные загрязнения на других участках. Были отобраны пять образцов под мостом около шоссе (№ 1), между мостами (№ 2), у второго моста (№ 3), в боковой протоке (№ 4) и на верхнем конце канала (№ 5). Каждый образец был экстрагирован водяным пробоотборником с распылителем и ловушкой, используемым как отдельное устройство. Затем тенаксная трубка вставлялась в порт термодесорбции комбинированного инжектора-десорбера, который был установлен на ГХ-модуле масс-спектрометра EM-640, оснащенного колонкой SE54 длиной 12,5 м. ГХ запускался, и хроматограммы расшифровывались при помощи Брукеровской программы обработки данных.

На рис. 5 приведена общая хроматограмма для образца № 3.

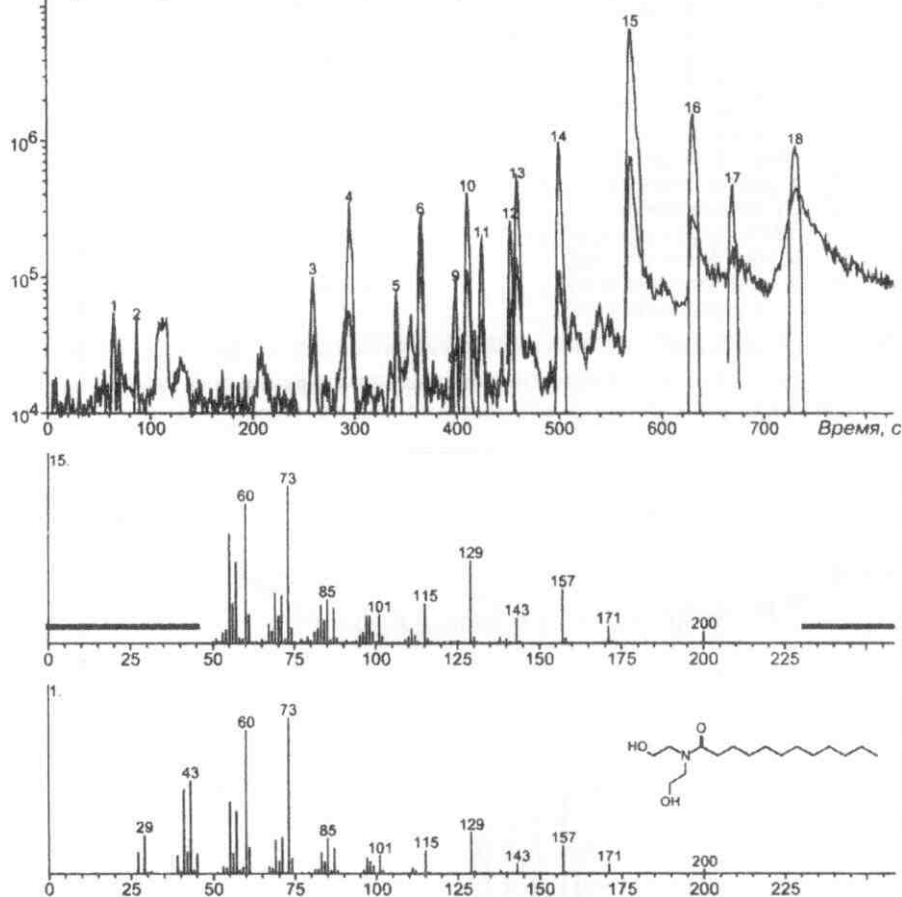


Рис. 5. Хроматограмма полного ионного тока
Идентификация додеканамида
и *n,n*-бис-(2-гидроксиэтил)додеканамида –
из проб, отобранными между двумя мостами

Два типичных совпадения показаны на рис.5 (среднее окно) и нижнее окно с идентификационным перечнем. В образце содержались жирные кислоты с длинными углеводными цепочками.

Список соединений, найденных с использованием программного обеспечения с наилучшим совпадением, приведен в таблице на рис. 6.

Procedure evaluated: Fri, 21.8.1998, 13:13:10			
No.	Time/sec	Substance	CAS# Area% Purify
1	64.9	Benzene	71-43-2 0.3 652
2	87.0	Acetic acid	64-19-7 0.2 820
3	259.3	Benzaldehyde	100-52-7 0.6 821
4	295.3	1-Nonanol	143-08-8 1.9 734
5	341.1	Acetophenone	98-06-2 0.4 856
6	365.1	Nonane, 4-methyl-	17301-94-9 1.5 730
7	366.1	1-Hexadecyne	629-74-3 1.2 689
8	395.5	2(3H)-Furanone, 5-ethylidihydro-	695-06-7 0.1 668
9	399.2	4-Methylcyclohexanol acetate	22597-23-5 0.4 651
10	411.0	Octanoic acid	124-07-2 1.9 615
11	424.9	1,9-Nonanediol	3937-56-2 0.9 653
12	452.7	2-Decyn-1-ol	4117-14-0 1.2 756
13	459.6	Nonanoic acid	112-05-0 2.8 898
14	500.4	Cyclopentaneundecanoic acid	6053-49-2 5.1 745
15	570.2	Dodecanamide, N,N-bis(2-hydroxyethyl)-	120-40-1 56.1 952
16	630.8	Tetradecanoic acid	544-63-8 12.2 803
17	669.5	Tetradecanoic acid	544-63-8 3.3 754
18	731.5	Hexadecanoic acid	57-10-3 9.8 678

Рис. 6. Список соединений с наилучшим совпадением, найденных с использованием программного обеспечения

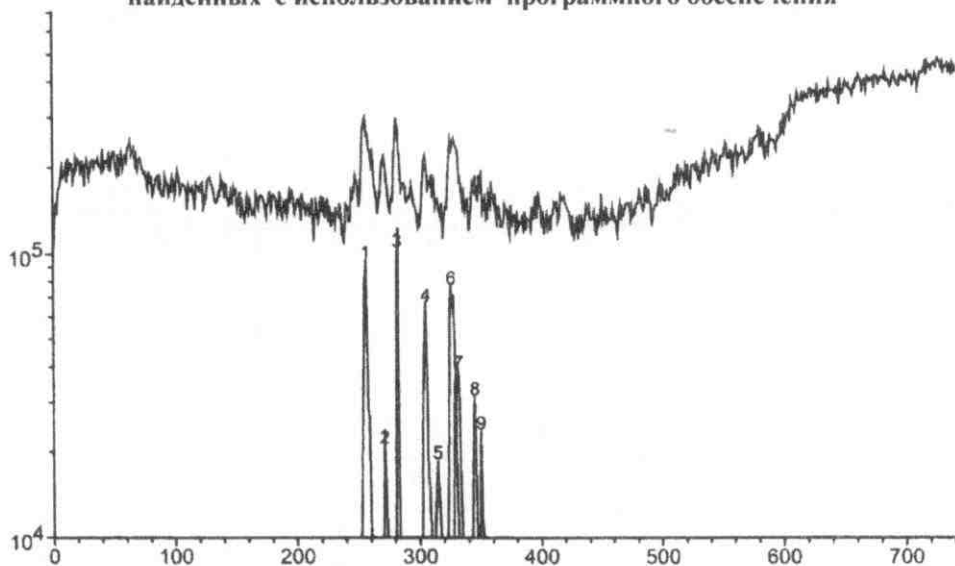


Рис. 7. Идентификация отдельных загрязнений на участке между двумя мостами

Измерения с EM-640 позволяли идентифицировать источники загрязнения на всем протяжении канала.

Для автоматически повторяющегося анализа воды используется водяной пробоотборник с выходом экстрагирующего газа, подключенным шлангом к ловушке модуля автоматического пробоотбора воздуха. Модуль подачи газа подключен двумя отдельными шлангами к модулю автоматического пробоотбора воздуха для подачи экстрагирующего газа и газа-носителя. Затем экстрагирующий газ проходит через ловушку в автоматическом пробоотборнике воздуха, где улавливаются органические соединения. Вся серия циклов и регистрация данных полностью контролируются программами системы обработки данных.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные примеры демонстрируют возможности ГХ/МС-системы для экологического анализа на месте. Эти спектрометры, сконструированные для работы в полевых условиях, отвечают всем принятым для лабораторных ГХ/МС-систем требованиям с учетом соблюдения стандартных процедур для обеспечения и контроля качества измерений.

Литература

1. Известия Академии Наук. Серия химическая. – 1994. – № 5. – С. 971–972.
2. Российский химический журнал. Журнал российского химического общества. – 1996. – Том 40, № 1. – С. 26–40.
3. *Baykut G., Franzen J.* TRAC 13 (1994), P. 267; 14 (1995). – P. 10.
4. Bruker Daltonik appl. note. Fast On-Site GC/MS Analysis of Emissions from Fires and Chemical Accidents.
5. Bruker Daltonik appl. note. Monitoring of Havaries by German Coast Guard Ships.
6. Bruker Daltonik appl. note. On-site measurement of water samples taken from a canal.
7. Bruker Daltonik appl. note. Underwater Monitoring of Chemicals.
8. Bruker Daltonik appl. note. Analysis of Purgables listed in EPA Method 624.
9. Bruker Daltonik appl. note. Quick determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil samples.
10. Bruker Daltonik appl. note. Analysis of an Earth sample containing TNT and its degradation products.
11. Bruker Daltonik appl. note. Analysis of a Soil Sample Using the Direct Flexible Sampler.
12. Bruker Daltonik appl. note. Real Time Analysis of Air Samples.
13. Bruker Daltonik appl. note. Automatic Analysis of Air Samples with the EM-640.
14. Bruker Daltonik appl. note. Trace Analysis of Halocarbons (CFCs) in the Atmosphere.
15. *Arthen-Engeland T., Harder A., Abraham B. M., Dempsey P. M.* On-Site Drug Analysis with the EM-640S (8th Int.Conf. AT-ONSITE 2000).
16. Bruker Daltonik appl. note. Measurements of CWAs and CWA Related Compounds.
17. Bruker Daltonik appl. note. CWC Verification Analysis with the Portable GC/MS EM-640S.

Bruker Biospin GmbH

Silberstreifen, D –76287, Rheinstetten/KA

e-mail: Uwe.Eichhoff@bruker-biospin.de, e-mail: Uwe.Eichhoff@bruker.de

e-mail: ucs@ln.ua e-mail: boldeskul@voliacable.com

Поступила в редакцию 30.06.2005