

## Использование ГХ-МС для определения органических соединений в окружающей среде

Масс-спектрометрия, безусловно, является на сегодняшний день наиболее эффективным методом анализа органических соединений в объектах окружающей среды. Достаточно указать следующие достоинства метода:

Метод позволяет зарегистрировать молекулярную массу соединения, являющуюся его индивидуальной характеристикой. При использовании масс-спектрометрии высокого разрешения становится доступной также информация об элементном составе соединения.

Современные масс-спектрометрические техники позволяют устанавливать молекулярные массы сверхсложных соединений. Зарегистрированный рекорд составляет 110,000,000 Дальтон.

Структурная информация о веществе, в том числе о питьевой воде, становится доступной благодаря набору фрагментных ионов, образующихся при распаде исходных молекул. Для получения структурной информации можно использовать как компьютерные библиотеки масс-спектров, так и проводить ручную расшифровку спектра с использованием известных закономерностей фрагментации.

Простота и надежность получаемой информации. Масс-спектр позволяет идентифицировать соединение, а площадь хроматографического пика - оценить количество этого соединения в пробе.

Масс-спектрометрия обладает феноменальной чувствительностью. Для количественного определения на стандартном оборудовании необходимо  $10^{12}$ г,  $10^{14}$ М индивидуального соединения. Зарегистрированные рекорды чувствительности -  $10^{18}$  г,  $10^{20}$ М

Прямой анализ сложнейших смесей органических соединений (до нескольких тысяч соединений) без их предварительного разделения. На входе неизвестная смесь, на выходе информация о качественном и количественном составе. Высочайшая скорость анализа. Например, использование времяпролетного анализатора позволяет за 8-10 минут провести качественное и количественное определение 150 приоритетных органических соединений.

Можно выделить три основных типа ГХ-МС исследований: детектирование и количественное определение индивидуальных соединений (хлороформ, фенол, бенз[а]пирен, 2,3,7,8-тетрахлор-дибензодиоксин и т.д.), детектирование и полуколичественное определение групп органических соединений (трихлорбифенилы, терпены, полибромфениловые эфиры и т.д.), идентификация и полуколичественная оценка всех органических соединений, присутствующих в пробе.

Поиск заданных соединений в пробах представляет наиболее простой и целенаправленный вид анализа. ГХ-МС позволяет использовать наряду с масс-спектральной информацией данные о времени удерживания соединений. Последний аспект очень важен, поскольку масс-спектры некоторых изомерных соединений (ПАУ, ПХБ) могут оказаться практически идентичными.

При использовании сканирующих квадрупольных и секторных магнитных приборов для целей поиска конкретных соединений часто используется метод мониторинга заданных ионов (масс-фрагментография). В этом случае полный масс-спектр не записывается, а детектирование идет по 1-3 характеристичным для данного компонента ионам. Такой подход приводит к увеличению чувствительности метода примерно в 100 раз, поскольку детектор прибора постоянно настроен только на регистрацию нужных сигналов. Метод можно усовершенствовать, используя для детектирования масс-спектрометрию высокого разрешения. Чувствительность метода при этом возрастает еще в большей степени за счет увеличения соотношения сигнал/шум. Именно масс-фрагментография высокого разрешения является наиболее часто используемым инструментом для количественного определения суперэкоксикантов, например, полихлорированных dibензодиоксинов и dibензофуранов. Недостатком масс-фрагментографии является полная потеря информации о любых других компонентах анализируемого образца.

Для поиска заданных соединений очень широко используется метод масс-хроматографии. В этом случае запись полных масс-спектров осуществляется постоянно. После завершения хроматографической программы компьютер помогает идентифицировать компоненты смеси, а затем строит хроматограммы по характеристическим для каждого искомого соединения ионам. Это, как правило, те же самые ионы, которые используются для масс-фрагментографии. Хотя формально чувствительность эксперимента не увеличивается, таким образом удается зарегистрировать незначитель-

Спектрометры: AAS, AES, UV-VIS, NIR, IR, FTIR, ICP, XRF.

Анализаторы атмосферы и промвыбросов, Hg, C, N, O, S, Cl; микроскопы с системами микроанализа, ЯМР, ЭПР спектрометры, лампы с полым катодом, компрессоры, графитовые трубки, запчасти, расходные материалы.

Поставки, обслуживание, ремонт.

**Analytik Jena, Bruker Daltonics, Dionex, June-Air, Hellma, Heures, Midex, Kozo, Opsis, Scalar, Syntec, Met One**

**220050, Минск, ул. Свердлова, 26 тел.: +375 17 3286543 , 3286096 тел./факс: +375 17 2104066,  
моб.: +375 29 6130183, <http://www.spectrolab.by>  
e-mail : [vz@spectrolab.by](mailto:vz@spectrolab.by)**

---

ные количества химических соединений, которые не проявляются на хроматограмме по полному ионному току в виде самостоятельных пиков. Метод помогает идентифицировать и проводить количественные измерения для компонентов с близкими временами выхода, а также для микрокомпонентов, выходящих на фоне макрокомпонентов. Масс-хроматография является основой для количественных расчетов в стандартных методах контроля органических экотоксикантов в объектах окружающей среды (например, US EPA 8260 и 8270). Количественное определение ведут интегрированием площади пика характеристического иона на соответствующей масс-хроматограмме.

Метод масс-спектрометрического анализа групп однородных соединений используется значительно реже. Поскольку токсикологические характеристики индивидуальных соединений внутри такой группы могут отличаться в миллионы раз (бенз[а]пирен и бенз[е]пирен), конечно, предпочтительнее устанавливать уровни именно индивидуальных соединений в пробах. Однако иногда, экологические нормативы установлены именно на группу веществ. В качестве примеров можно привести нормативы ПДК для нефтяных углеводородов или ПХБ. Если масс-спектры всех представителей искомой группы характеризуются идентичными характеристическими ионами, для их определения удобно использовать уже упомянутые масс-хроматографию и масс-фрагментографию. В случае несовпадения характеристических пиков по массе можно вести контроль по нескольким ионам, либо, как в случае нефтяных углеводородов, разбивать анализируемую группу на несколько более однородных подгрупп. В большинстве случаев надежный количественный анализ для целой группы провести нельзя, поскольку сигналы даже близких друг другу соединений, присутствующих в равных концентрациях, могут существенно различаться по интенсивности.

Наиболее многоплановой задачей является идентификация и полуколичественная оценка всех органических соединений, присутствующих в пробе. Здесь на первое место выходит качественный анализ, поскольку в пробе могут оказаться органические соединения самой разной природы, стандарт-ные образцы которых отсутствуют. Современные масс-спектрометры оснащены хорошими библиотеками спектров и надежными системами поиска, однако проверка правильности компьютерного отнесения полностью ложится на оператора, и зависит от его подготовки и опыта. Знание закономерностей фрагментации соединений в ионном источнике прибора является важнейшим элементом надежности получаемых результатов. Для проведения правильной и надежной идентификации соединений применяют различные методы ионизации, методы tandemной масс-спектрометрии, масс-спектрометрию высокого разрешения. Хорошие результаты получены в импульсных режимах ГХ-МС, когда попеременно снимаются масс-спектры электронного удара и химической ионизации или химической ионизации положительных и отрицательных ионов. Это приводит к получению дополнительной информации для идентификации, а иногда позволяет повысить чувствительность определения. Например, ПХБ с низким содержанием хлора дают более интенсивные сигналы в условиях химической ионизации положительных ионов, а ПХБ с высоким содержанием хлора - в условиях химической ионизации отрицательных ионов.

Поскольку в большинстве случаев стандартные образцы идентифицируемых соединений отсутствуют, можно проводить лишь оценку количества данного компонента в образце.

Для точного количественного анализа используют методы внутреннего или внешнего стандартов, изотопного разбавления, добавок, однако всегда необходимо иметь стандартный образец анализируемого вещества, например, питьевой очищенной воды.

Безусловно, очевидным параметром надежного анализа является качество хроматографического разделения компонентов. Возможность использовать разные колонки существенно облегчает жизнь при необходимости решения самых разнообразных задач. Однако, очень важным параметром и для качественного, и для количественного определения является скорость сканирования масс-спектра. Высокая скорость сканирования часто позволяет преодолеть недостатки хроматографического разделения, флуктуации в масс-спектрах, а также получить масс-хроматографические пики для количественного анализа, форма которых наиболее близка аналоговому сигналу. Современные приборы с время-пролетными анализаторами позволяют регистрировать до 500 полных спектров в секунду. Эти же приборы стали основой "быстрой" хроматомасс-спектрометрии с использованием коротких колонок.

При необходимости работы со сверхсложными смесями органических соединений, содержащих тысячи компонентов, целесообразно использовать возможности метода tandemной газовой хроматографии - масс-спектрометрии. Последовательное разделение компонентов смеси на двух колонках (по температурам кипения и по полярности) дает возможность получать хроматографические пики индивидуальных компонентов, проводить их идентификацию и определять

Спектрометры: AAS, AES, UV-VIS, NIR, IR, FTIR, ICP, XRF.

Анализаторы атмосферы и промвыбросов, Hg, C, N, O, S, Cl; микроскопы с системами микроанализа, ЯМР, ЭПР спектрометры, лампы с полым катодом, компрессоры, графитовые трубки, запчасти, расходные материалы.

Поставки, обслуживание, ремонт.

**Analytik Jena, Bruker Daltonics, Dionex, June-Air, Hellma, Heures, Midex, Kozo, Opsis, Scalar, Syntec, Met One**

220050, Минск, ул. Свердлова, 26 тел.: +375 17 3286543 , 3286096 тел./факс: +375 17 2104066,  
моб.: +375 29 6130183, <http://www.spectrolab.by>  
**e-mail : [vz@spectrolab.by](mailto:vz@spectrolab.by)**

---

количество. На трехмерных хроматограммах отчетливо проявляются групповые характеристики органических соединений. Результаты оказываются наглядными и удобными для представления. Интересные данные с использованием такого подхода получены в исследовании продуктов хлорирования дизельного топлива, установления типов нефтепродуктов, для анализа других смесей природных соединений, таких как природная вода.

Спектрометры: AAS, AES, UV-VIS, NIR, IR, FTIR, ICP, XRF.

Анализаторы атмосферы и промвыбросов, Hg, C, H, N, O, S, Cl; микроскопы с системами микроанализа, ЯМР, ЭПР спектрометры, лампы с полым катодом, компрессоры, графитовые трубки, запчасти, расходные материалы.

Поставки, обслуживание, ремонт.

**Analytik Jena, Bruker Daltonics, Dionex, June-Air, Hellma, Heures, Midec, Kozo, Opsi, Scalar, Synspec, Met One**