

Л. Н. Галль

(Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург)

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ЭКОЛОГИЧЕСКОМ МОНИТОРИНГЕ

Here are considered the advantages of Mass Spectrometry application in ecological monitoring, namely: ICP MS — in elemental analysis, GS-MS—in molecular analysis and SIE MS with gasdynamic interface — in the analysis nonvolatile toxic substances. The following factors are pointed out: the importance of methodic and instrumentation ensuring for the samples preparation and working out of the adequate computers data base for the correlating to analysis results by the description of the date, time, spot and another characteristics of the sample.

Важной составной частью науки, занимающейся проблемой охраны окружающей среды, является экологический мониторинг — комплекс приборов и методов для определения концентрации и потоков токсических продуктов — выбросов промышленности, сельского хозяйства, транспортных средств и других продуктов жизнедеятельности человека, позволяющих с учетом гидрологических, метеорологических и других факторов определять баланс химических веществ и энергии в окружающей среде. Правильное функционирование мониторинга возможно при соблюдении следующих условий: правильного выбора объектов и точек контроля, точной привязки результатов анализа к шкале времени, к метео- и другим природным условиям, сочетания дистанционных и контактных методов исследования, соблюдения условий количественности при отборе и подготовке пробы и, главное, соответствия используемых аналитических приборов диапазону концентраций измеряемых веществ.

Основной трудностью в проведении анализов объектов окружающей среды является сложный многокомпонентный состав анализируемых проб, включающий широкий спектр неорганических и органических веществ и соединений. Неорганические загрязнители, содержащиеся в подлежащих анализу пробах, могут быть объединены в две большие группы. Первая группа — ионные и нейтральные соединения основных элементов Периодической системы: щелочных металлов (K, Na), щелочноземельных металлов (Mg, Ca), галогенов (F, Cl, Br), а также таких элементов, как B, P, As, S, Se, O, N, C. Главными методами контроля соединений основных элементов, присутствующих, как правило, в заметных количествах, являются оптические методы и соответствующие приборы — фотометры и спектрофотометры различных типов с надлежащей химической подготовкой проб.

Вторая группа неорганических загрязнителей — более редкие элементы Периодической системы и их соединения в малых или следовых количествах, многие из которых (Be, Hg, Pb, Tl, радионуклеиды и др.) являются опасными токсикантами. Для выявления присутствия этих элементов в исследуемых пробах и их количественного определения используется широкий спектр инструментальных методов и приборов: атомно-адсорбционная спектрофотометрия, эмиссионная спектрофотометрия, рентгеновская спектроскопия, нейтронно-активационный анализ и, наконец, наиболее информативный метод элементного анализа — масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ICP MS). Метод ICP MS позволяет определять в исследуемых пробах пико-

граммные количества практически всех элементов Периодической системы, что существенно превышает ПДК даже для наиболее сильных токсикантов этой группы. Масс-спектрометры, реализующие метод ICP MS, в настоящее время выпускаются всеми ведущими масс-спектрометрическими фирмами, в том числе: VG (Великобритания), Finnigan MAT (German), Hewlett Packard (USA) и др.

Присутствующие в воде и почве органические вещества также можно разделить на две группы: специфические загрязнители (ПАВ — алкилбензол-сульфонаты, гербициды, инсектициды, ПАУ — полиароматические углеводороды, диоксины и т.п.) и неспецифические, характерные для отдельных источников загрязнений. Большинство веществ обеих групп анализируется стандартными методами с использованием оптических, электрохимических и хроматографических методов и соответствующих этим методам приборов. Для анализа веществ второй группы обычно требуется дополнительная информация, как правило, технологического характера, позволяющая правильно выбрать метод исследования. Если такая информация отсутствует, приходится прибегать к использованию универсальных информативных методов анализа, обеспечивающих надежную идентификацию неизвестных органических веществ. Как правило, одним методом, даже самым мощным, невозможно провести надежную идентификацию, и при поиске в объектах окружающей среды новых, ранее неизвестных токсикантов, обычно используются комплексные методы, такие, как газовая хроматография — масс-спектрометрия (ГХ-МС), газовая хроматография — ИК-спектроскопия (ГХ-ИК) — (масс-спектрометрия), (капиллярный электрофорез) — жидкостная хроматография — масс-спектрометрия (ЭлФ-ХЖ-МС), те же методы в сочетании с ЯМР и т.д.

Необходимо учитывать, что анализ органических токсикантов в объектах окружающей среды — это "следовой" анализ, для проведения которого исключительно важную роль играет стадия подготовки пробы. Подготовка пробы состоит в процедуре специфического обогащения пробы путем адсорбции микропримесей из раствора (водного или раствора в другом растворителе) на различных пористых сорбентах, сорбентах с органической фазой, мембранах и т.д., смыва микропримесей с сорбентов специальными растворителями концентрирования пробы для последующего анализа. Наиболее перспективным современным методом подготовки проб из объектов различной структуры является сверхкритическая флуидная экстракция, обеспечивающая в наибольшей из всех методов степени стандартность условий и экспрессность процесса подготовки проб [1].

Экстракт органических примесей, выделенный из анализируемых проб любым из перечисленных методов, всегда является многокомпонентным. Для упрощения последующего анализа и идентификации отдельных веществ в экстракте полезно использовать жидкостную хроматографию как метод предварительного разделения экстракта на малоконцентрированные фракции с одновременным количественным определением их содержания в экстракте. Дальнейший анализ состава фракций с идентификацией отдельных веществ проводится масс-спектрометрическими методами с привлечением, в случае необходимости, ЯМР или ИК-спектроскопии.

Для анализа количественного содержания в пробах термостойких, летучих органических веществ, к которым относятся, например, такие супертоксиканты, как полихлорированные диоксины, оптимальным приборным средством является комплекс ГХ-МС (газовый хроматограф — масс-спектрометр). Ионизация пробы — необходимый этап масс-спектрометрического анализа — в этом случае производится электронным ударом, являющимся основным

аналитическим методом ионизации, для которого имеются обширные каталоги масс-спектров, в настоящее время включающие несколько сот тысяч веществ. В комплексе ГХ-МС также удобно использовать для ионизации микропримесей такой распространенный метод, как хемиионизацию при повышенном давлении. В задачах экологического мониторинга, как правило, ведется поиск и контроль известных соединений ("по списку"), что позволяет снизить требования к разрешающей способности используемого масс-спектрометра. В большинстве хроматосов ГХ-МС, применяемых для экологического мониторинга, используется квадрупольный масс-анализатор низкого разрешения, но и не больших габаритов и веса. Использование в комплексе ГХ-МС масс-анализатора высокого разрешения (магнитного статического, с двойной фокусировкой), значительно упрощает требования к разделению веществ газовым хроматографом и повышает надежность интерпретации результата. Высокая чувствительность масс-спектрометров с двойной фокусировкой в сочетании с высокой скоростью развертки спектра делают комплексы ГХ-МС высокого разрешения надежным средством в экологическом мониторинге летучих органических токсикантов.

Значительно более сложной задачей, чем анализ летучих соединений, является анализ нелетучих органических соединений в объектах окружающей среды, среди которых могут присутствовать токсиканты различного, в том числе и биоорганического, происхождения. Для таких веществ средствами анализа является капиллярный электрофорез (ЭлФ), жидкостная хроматография (ХЖ) и масс-спектрометрия, использующая специальные ("мягкие") методы ионизации вещества. Однако ЭлФ и ХЖ, являясь хорошими методами разделения и количественного определения содержания разделенных фракций в пробе, не дают необходимой информации, позволяющей провести идентификацию отдельных веществ в том случае, когда отсутствуют предварительные сведения о составе пробы. Если исследователь вынужден идентифицировать разделяемые вещества только по имеющейся спектральной информации, использование масс-спектрометрических методов становится необходимым.

Среди методов ионизации, развиваемых в настоящее время в масс-спектрометрии для анализа нелетучих органических (и неорганических) веществ, одно из первых мест занимают газодинамические или спрей-методы. В этих методах раствор исследуемого вещества предварительно переводится в аэрозольное состояние в области с атмосферным давлением, но вблизи источника ионов, так, чтобы затем поток аэрозолей мог быть введен в источник ионов вместе с потоком воздуха (или другого газа, заполняющего область распыления раствора). Наибольшими аналитическими возможностями среди спрей-методов обладает метод ЭРИ АД [2,3], в котором распыление раствора производится при атмосферном давлении в сильном неоднородном электрическом поле у торца капилляра, из которого выдавливается исследуемый раствор, а формирование газодинамической струи — в первой (форвакуумной) области при давлении $(2-10) \cdot 10^2$ Па. Электрическое поле при этом обеспечивает не только образование заряженных аэрозолей, но и их движение от капилляра к входному отверстию в диафрагме источника ионов масс спектрометра, через которое они попадают в форвакуумную область газодинамического интерфейса. Освобожденные от растворителя молекулярные ионы и ионные кластеры, концентрирующиеся в центре газодинамической струи, вырезаются из нее конической диафрагмой с отверстием — скиммером газодинамической системы, и попадают в высоковакуумную область источника ионов масс-спектрометра. Регулируемый электрический потенциал, приложенный между входной (для ионов)

диафрагмой и скиммером, позволяет менять энергию столкновений ионов с нейтральными молекулами газодинамической струи и создавать декластеризацию и фрагментацию первичных ионных комплексов. Ионы, прошедшие сквозь отверстие в скиммере, далее формируются в пучок, разделяются по массе и регистрируются так, как это обычно делается в масс-спектрометрическом анализе.

Метод ЭРИ АД позволяет получать молекулярные и фрагментные ионы любых нелетучих органических и неорганических веществ, взятых для анализа в виде растворов, и, таким образом, анализировать экстракты нелетучих веществ, полученных из проб в экологическом анализе.

Хроматомасс-спектрометрическая техника, используемая для решения задач экологического мониторинга, разделяется на две группы: стационарная (лабораторная) и перевозная, устанавливаемая на передвижных средствах доставки (автобусы, корабли, самолеты).

Для анализов и исследований в стационарных лабораториях используется весь арсенал перечисленной выше приборной техники, обладающей огромными аналитическими и методическими возможностями. В этом случае подвижные средства используются только для доставки проб в стационарные лаборатории, где проводятся все работы по подготовке пробы к анализу: экстрагирование примесей, разделение и обогащение компонент экстракта. Одним из лучших современных лабораторных хроматомасс, ориентированных на решение задач экологического мониторинга, является разработанный сотрудниками ИАП РАН хроматомасс МСД-650, специализированный для анализа полихлорированных диоксинов, в том числе 2,3,7,8-ТХДД. Основные параметры МСД-650: диапазон масс при ускоряющем напряжении 2,5 кВ — 1500 Да, предельная разрешающая способность на уровне 10% — 20000, скорость развертки спектра на декаду масс — 0,3 с, чувствительность по диоксину не менее 10^{-12} г. Для подготовки пробы там же разработан сверхкритический флюидный экстрактор СЭ-01 с объемом камеры 10; 2,5 и 0,5 мл, позволяющий производить экстракцию примесей из образцов флюидом двуокиси углерода за время от 10 до 60 мин.

Высокий уровень масс-спектрометрической теории, технологии, электронной и вычислительной техники, достигнутый в последнее десятилетие, позволил создать целый спектр малогабаритных масс-спектрометров ICP MS и ГХ-МС с квадрупольным анализатором для передвижных экологических лабораторий, монтируемых, как правило, в микроавтобусах. Передвижные лаборатории позволяют оперативно производить контрольные анализы на местах, обращаясь к услугам стационарных лабораторий только в достаточно сложных случаях. В настоящее время выпуском передвижных экологических лабораторий и их комплектацией приборами занимаются все ведущие масс-спектрометрические фирмы мира. В России пока передвижные экологические лаборатории сравнимого уровня не производятся, хотя потребность в них достаточно велика.

Наряду с приборными аналитическими комплексами важнейшей составной частью системы экологического мониторинга являются базы экологических данных, обеспечивающих привязку результатов анализа к месту, времени и природным условиям, их хранение, систематизацию и возможность их дальнейшей статистической обработки. Для создания современных баз данных с успехом используются персональные компьютеры с достаточным быстродействием и оперативной памятью. В базы данных также вносятся априорные данные об исследуемом объекте, методики отбора и подготовки пробы: условия экст-

рации, концентрации, предварительного фракционирования и т.д. При использовании в экологическом мониторинге современных масс-спектрометрических комплексов, включающих, как правило, мощные компьютерные средства, для создания баз данных обычно используют эти ЭВМ, объединенные в локальные сети с ЭВМ других инструментальных средств, используемых в мониторинге.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тушишвили Л.Ш., Белошапка А.Н. // Научное приборостроение. 1992. Т.2, N1. С.37—58.
2. Александров М.Л. и др. // Докл. АН СССР. 1984. Т.277, N2. С.379—383.
3. Галль Л.Н. и др. // Журн. технич. физики. 1984. Т.54, N8. С.963—969.

Рукопись поступила 17.02.93