

УДК 543.544.08+ 621.384.8

© А. Г. Кузьмин, И. В. Заруцкий, А. В. Крестина, В. В. Манойлов,
П. В. Михновец, Е. П. Чиж, Л. Н. Галль

НОВЫЙ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТР ТХ-МС

В статье описывается новый малогабаритный хромато-масс-спектрометр ТХ-МС, разработанный в Лаборатории приборов и методов экологического мониторинга ИАиП РАН. Приведены технические характеристики опытного образца. На ряде примеров проиллюстрированы аналитические возможности ТХ-МС.

ВВЕДЕНИЕ

Газовая хромато-масс-спектрометрия является уникальным по своим аналитическим характеристикам методом анализа многокомпонентных проб, содержащих органические примеси сложного состава. Универсальность метода при количественном определении состава газовых смесей, смесей летучих жидкостей, а также для определения примесей и микропримесей в газах и жидкостях обеспечивается сочетанием возможностей газового хроматографа по разделению и концентрированию отдельных компонентов в исследуемых газовых образцах с возможностями масс-спектрометра по детектированию и идентификации разделенных примесей. Газовый хромато-масс-спектрометр (далее ГХ-МС) давно стал обязательной принадлежностью любых аналитических служб и лабораторий, сертификационных центров, больниц и медицинских центров, передвижных экологических лабораторий, предприятий пищевой промышленности. Однако на российском рынке представлены только ГХ-МС зарубежного и совместного производства [1–6], поэтому разработка отечественного газового хромато-масс-спектрометра по-прежнему является актуальной задачей.

В лаборатории приборов и методов экологического мониторинга ИАиП РАН был создан опытный образец малогабаритного хромато-масс-спектрометра ТХ-МС, внешний вид которого представлен на рис. 1. Общий вес ТХ-МС не превышает 100 кг, внешние габариты 800×850×500 мм.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ РАЗРАБОТАННОГО ТРАНСПОРТАБЕЛЬНОГО ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРА ТХ-МС

Хроматографическая часть ТХ-МС представлена серийным хроматографом Купол-55, выпускаемым ПО "Купол", г. Ижевск [7] (может быть использован любой серийный хроматограф).

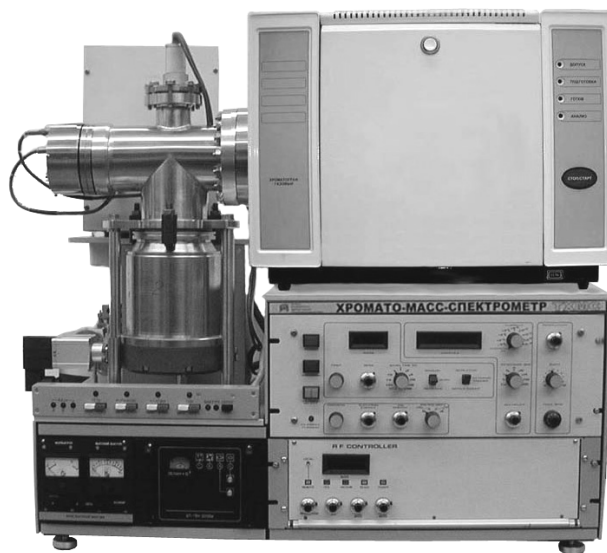


Рис. 1. Хромато-масс-спектрометр ТХ-МС

"Купол-55" — аналитический хроматограф универсального назначения с малым термостатом (5 дм³). Возможность разделения широкого спектра веществ (как жидких, так и газообразных) позволяет использовать его при решении разнообразных исследовательских и производственных задач. Технические характеристики хроматографа представлены в табл. 1. В качестве масс-спектрометрического детектора в ТХ-МС применен квадрупольный масс-спектрометр, параметры которого представлены в табл. 2.

Квадрупольный масс-спектрометр является весьма перспективным детектором для хромато-масс-спектрометрии, благодаря небольшим размерам и малой стоимости. Квадрупольные анализаторы в отличие от магнитных не требуют

Табл. 1. Технические характеристики хроматографа Купол-55

Характеристика	Значение
Диапазон термостатирования, °С	50–400
Дискретность установки температуры, °С	1
Точность установки температуры, °С	0.1
Время нагрева и охлаждения в пределах всего диапазона, мин	5
Количество программ термостатирования не более	3
Газ-носитель	Азот, гелий

Табл. 2. Технические характеристики примененного в ТХ-МС квадрупольного масс-спектрометра

Характеристика	Значение
Диапазон массовых чисел, а.е.м.	2–600
Разрешающая способность R на уровне 10 % высоты пика:	
- по всему диапазону масс не менее	$R = 2M$
- в области легких масс ($M=28$) не менее	$R = 3M$
Источник ионов	Электронный удар
Время измерения масс-спектра по всему диапазону масс не более, с	1
Чувствительность по азоту при $R = 28$ не менее, А/Па	2×10^{-6}

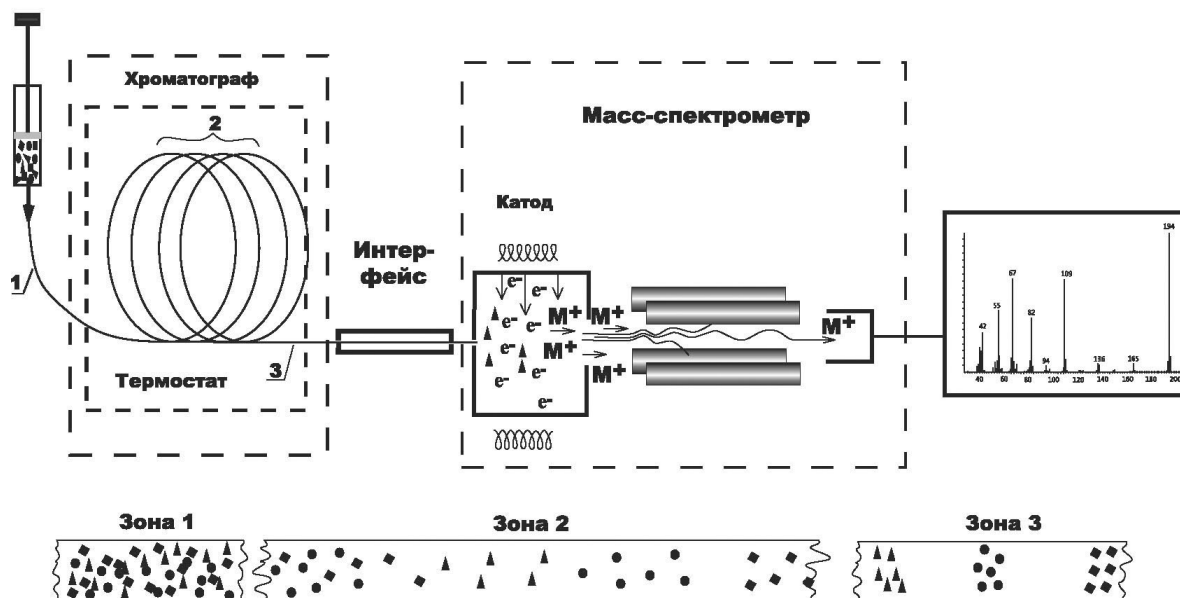


Рис. 2. Принципиальная схема газового хромато-масс-спектрометра

использования высоких напряжений, и это упрощает их конструкцию и уменьшает размеры [8]. Кроме того, прибор обеспечивает требуемый для анализа летучих веществ диапазон масс, имеет высокую чувствительность и позволяет одновременно реализовывать режимы низкого и высокого разрешения. Он мало чувствителен к пониженному вакууму и разбросу ионов по энергии.

Высокий вакуум 10^{-6} Торр в камере квадрупольного масс-спектрометра обеспечивается турбомолекулярным насосом с магнитной подвеской и скоростью откачки 250 л/с. Форвакуумная линия обеспечивает давление 10^{-2} Торр при скорости откачки 5 л/с.

Хроматографическая капиллярная колонка связана с источником ионов масс-спектрометра посредством интерфейса. В хромато-масс-спектрометре ТХ-МС реализован режим прямого ввода, благодаря чему компоненты анализируемого вещества попадают в источник ионов без количественных дискриминаций. При этом интерфейс должен обеспечивать необходимый температурный режим на всем пути транспортировки газового потока. Для ТХ-МС был разработан интерфейс, источником нагрева которого является непосредственно термостат хроматографа.

Принципиальная схема хромато-масс-спектрометра представлена на рис. 2. Исследуемый образец вводится в инжектор хроматографа, где испаряется и затем поступает в капиллярную колонку. В колонке за счет разных коэффициентов удержания компонентов смеси происходит ее разделение на фракции. Разделенные фракции через интерфейс поочередно попадают в ионизационную камеру источника ионов масс-спектрометра, ионизируются электронным ударом и образовавшиеся ионы вводятся в квадрупольный масс-анализатор. Управляющая программа прибора обеспечивает изменение параметров высокочастотного поля квадрупольного масс-анализатора для получения всего масс-спектра анализируемой смеси.

Зарегистрированные масс-спектры с помощью программного обеспечения сопоставляются с библиотекой масс-спектров, и производится идентификация компонентов смеси, а также определение их концентрации [9].

Алгоритмическое и программное обеспечение прибора выполняет следующие основные задачи:

- сбор данных от АЦП, подключенного к выходному каскаду электрометрических усилителей масс-спектрометра;
- управление разверткой масс-спектрометра;
- синхронизация регистрации масс-спектра;
- синхронизация работы программы с измерительным процессом в хроматографе;
- накопление масс-спектрометрических сигналов и запись их в оперативную память компьютера

и на жесткий диск;

- вычитание фонового (остаточного) масс-спектра из регистрируемых масс-спектрометрических сигналов;

- восстановление хроматограммы путем суммирования обнаруженных масс-спектрометрических пиков;

- сглаживание масс-спектрометрических сигналов в скользящем окне с помощью квадратичных полиномов;

- фильтрация наводок и шумов в масс-спектрометрических сигналах с помощью алгоритмов прямого и обратного преобразований Фурье и с помощью фильтров Чебышева;

- отображение в графическом виде и в виде списка обнаруженных пиков масс-спектров и хроматограмм в отдельных окнах операционной системы Windows 2000 NT;

- идентификация анализируемых хроматографом веществ, просмотр с помощью базы данных масс-спектров.

Программа написана как многопоточное приложение Windows, интерфейс оформлен в многодокументном стиле. Программное обеспечение может одновременно управлять измерительным процессом в хроматографе.

Области применения квадрупольного хромато-масс-спектрометра весьма разнообразны. Приборы такого типа применяются в медицинской диагностике, фармакологии, экологии и мониторинге окружающей среды, криминалистике, биотехнологии, нефтехимии, пищевой промышленности и многих других областях.

ПРИМЕРЫ ПРИМЕНЕНИЯ ТХ-МС

Нефтехимия

Круг аналитических задач, связанных с анализом нефти и нефтепродуктов, очень обширен. К этим задачам относится анализ состава нефтепродуктов с целью установления присутствия примесей, установления фракционного состава, контроля технологических процессов и состава продуктов синтеза и т. д. Не менее обширную группу составляют экологические задачи, связанные с выявлением загрязнений объектов окружающей среды нефтью и нефтепродуктами, определением уровня этих загрязнений в сравнении с ПДК, определением источников загрязнений и т. д.

Для установления возможности решения указанного круга задач с помощью ТХ-МС была проведена работа по разработке методики анализа с использованием стандартных образцов нефтепродуктов. Далее эта методика была использована при анализе на ТХ-МС автомобильного топлива, в том числе при его экстракции из объектов окружающей среды.

Табл. 3. Условия эксперимента при анализе стандартного образца нефтепродуктов

Параметр	Значение
Колонка	Supelco MDN-5S 30м×0.25мм
Давление на входе в колонку (бар)	0.2
Газ-носитель	Азот
Объем пробы (мкл)	0.5
Эмиссия (мА)	0.3
ВЭУ (кВ)	1.1
Время сканирования (с)	1
Диапазон масс (а.е.м.)	50–150
Температура испарителя (°С)	220

Табл. 4. Температурный режим термостата хроматографа

Скорость подъема температуры (°С/мин)	Температура (°С)	Выдержка при данной температуре (мин)
—	70	10
25	110	3
25	220	—

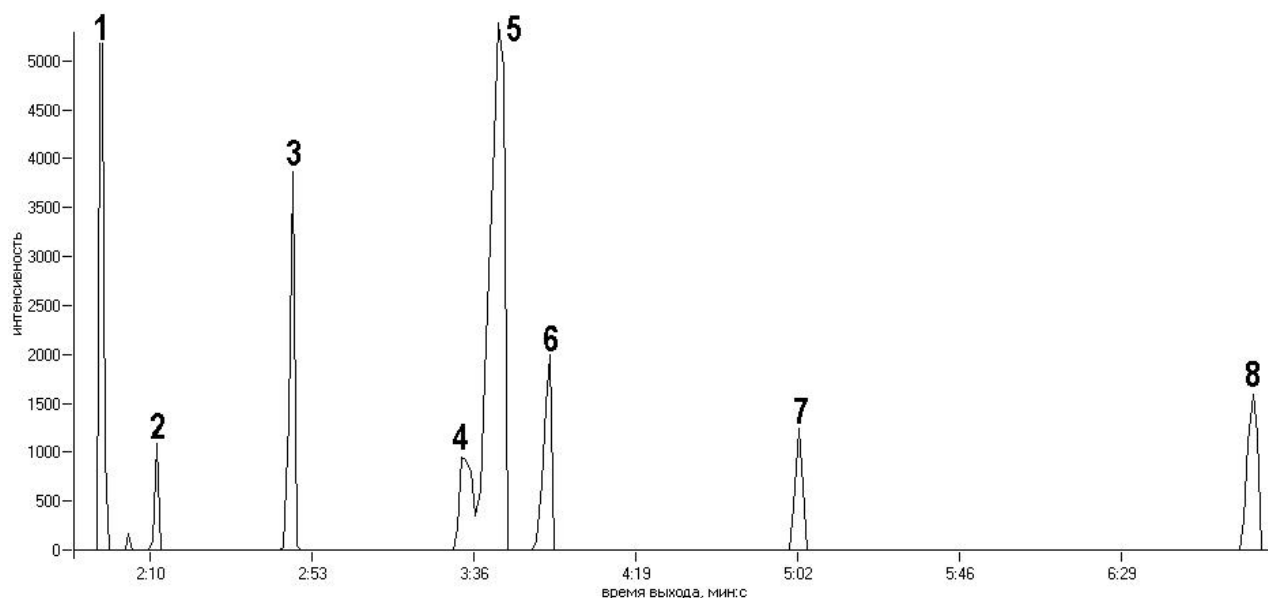


Рис. 3. Реконструированная хроматограмма стандартного образца состава нефтепродуктов в гексане ГСО 7871-2000.

1 — гексан (растворитель); 2 — бензол; 3 — толуол; 4, 5 — этилбензол, м-ксилол, п-ксилол; 6 — о-ксилол; 7 — псевдокумол; 8 — додекан

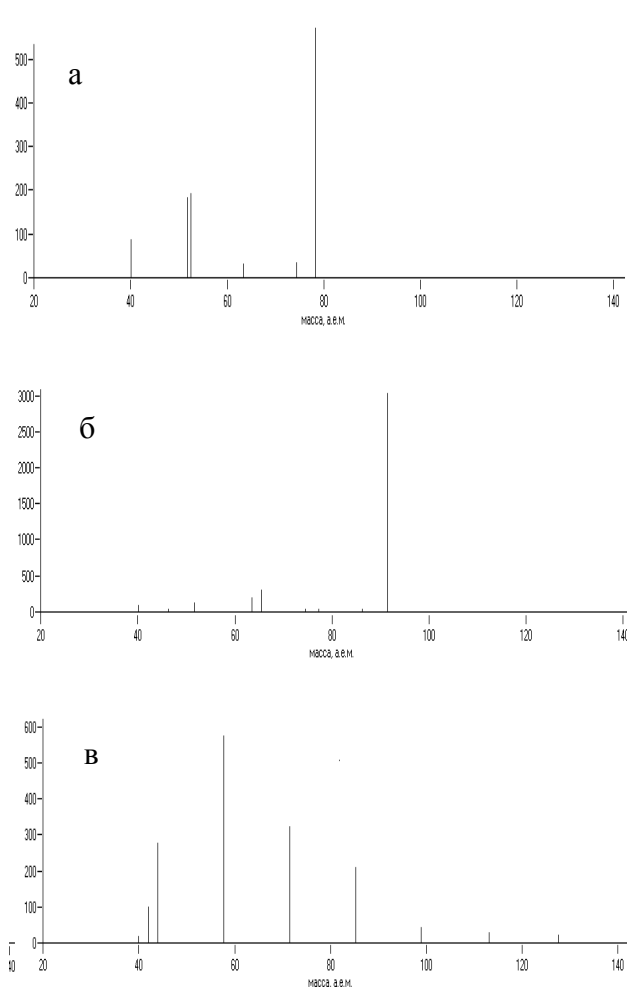


Рис. 4. Масс-спектры, соответствующие вершинам хроматографических пиков (рис. 3): а — пик 2: бензол; б — пик 3: толуол; в — пик 8: додекан

Анализ стандартного образца

Для оценки возможностей прибора при анализе нефтепродуктов использовался стандартный образец состава нефтепродуктов в гексане ГСО 7871-2000. Условия эксперимента представлены в табл. 3. При этом поддерживался температурный режим термостата хроматографа по табл. 4.

На рис. 3 представлена реконструированная хроматограмма стандартного образца, полученная на ТХ-МС (строится как зависимость суммарного ионного тока каждого масс-спектра от времени [10]).

На рис. 4 представлены некоторые из масс-спектров, соответствующих вершинам хроматографических пиков (бензол, толуол, о-ксилол, додекан)

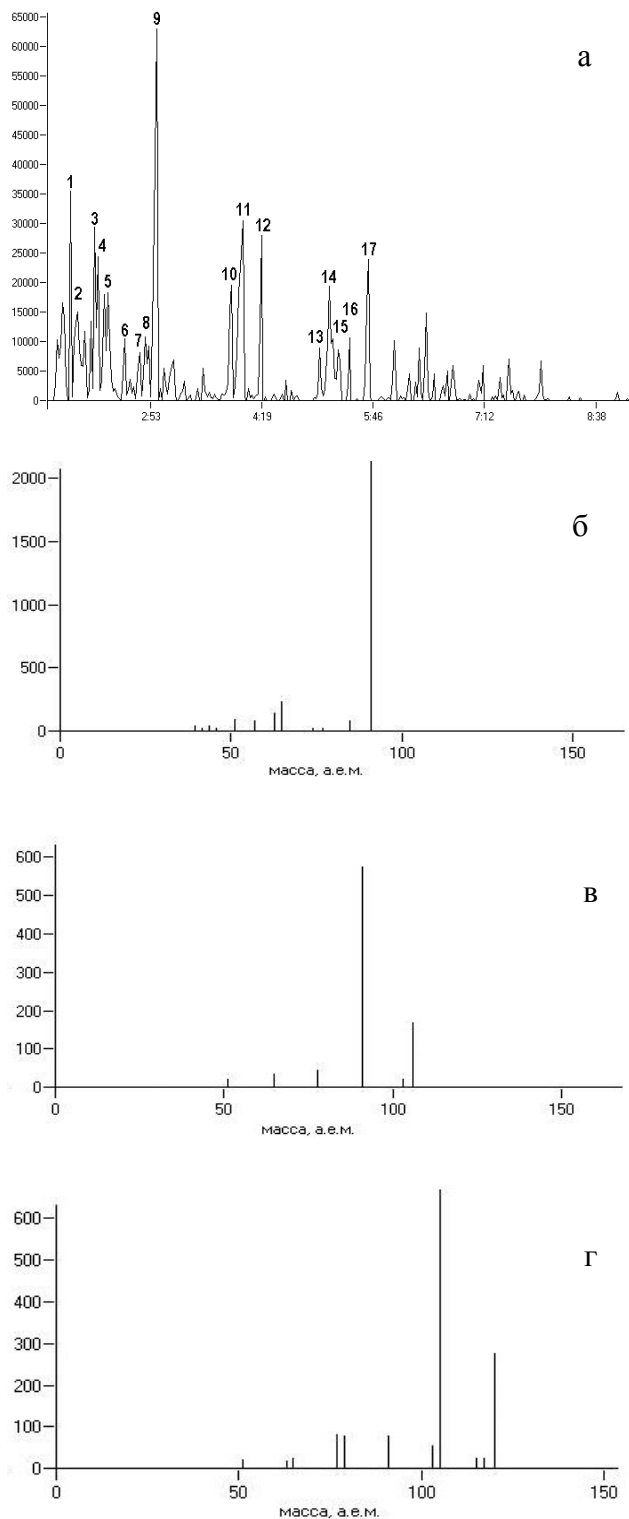


Рис. 5. Реконструированная хроматограмма образца бензина Аи-92 (а) и масс-спектры, соответствующие вершинам: пика 9 — толуол (б), пика 10 — о-ксилол (в), пика 14 — триметилбензол (г)

Анализ образцов бензина Аи-92 [11, 12]

Условия эксперимента те же, что и для стандартного образца. Хроматограмма и масс-спектры хроматографических пиков для бензина представлены на рис. 5.

Анализ наркотических веществ

Аналитические задачи, связанные с анализом наркотических веществ, выявлением их присутствия и состава, представляют интерес при диагностике острых отравлений в медицине, при производстве медицинских препаратов в фармакологии, при таможенном контроле наркотиков и т. д.

На рис. 6 представлены восстановленная хроматограмма и масс-спектр кокаина, выделенного из крови пациента с острым наркотическим отравлением [12]. В хроматограф вводилось 0.5 мкл раствора вытяжки в этиловом спирте, температура термостата 270 °С.

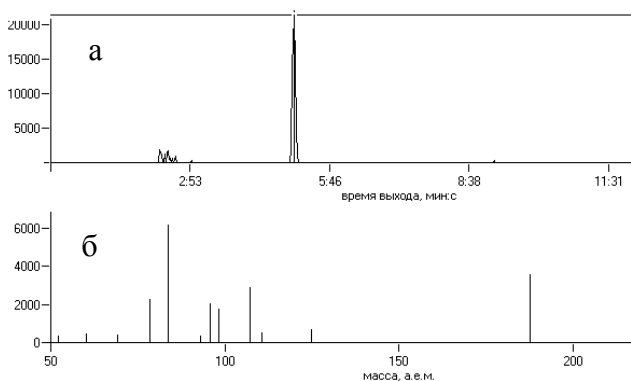


Рис. 6. Реконструированная хроматограмма (а) и масс-спектр кокаина (б), взятый на вершине хроматографического пика

Табл. 5. Условия эксперимента по анализу газовых смесей

Параметр	Значение
Колонка	Supelco MDN-5S 30м×0.25мм
Газ-носитель	Азот
Объем пробы, мкл	0.5
Эмиссия, мА	0.3
ВЭУ, кВ	1.1
Время сканирования, с	1
Температура испарителя, °С	180

Летучие соединения в атмосфере

Группа аналитических задач, связанных с анализом паров летучих веществ в воздухе, весьма обширна. К этим задачам относится контроль загрязнений воздушной среды в производственных помещениях при работах с токсичными летучими веществами, поиск путей утечки веществ, важных для процессов в верхней атмосфере, анализ примесей в выдыхаемом воздухе и многие другие.

Для моделирования условий оценки наличия паров летучих веществ в атмосфере были созданы газовые смеси, содержащие пары анализируемых веществ. Условия эксперимента представлены в табл. 5.

Фреоны

Относятся к классу фторорганических соединений, которые по своим термодинамическим свойствам нашли практическое применение в качестве теплоносителей (хладагентов) в холодильных машинах [13]. Химически инертны, не горючи, не ядовиты. Являются одной из причин возникновения парникового эффекта. Хроматограмма и масс-спектр пика для фреона даны на рис. 7.

Легко летучие фторорганические соединения в атмосфере технологических помещений (на примере трифторуксусной кислоты)

Трифторуксусная кислота — одна из основных составляющих кислотных травителей при изготовлении микроэлектронных чипов и эпитаксиальных структур [14]. Трифторуксусная кислота

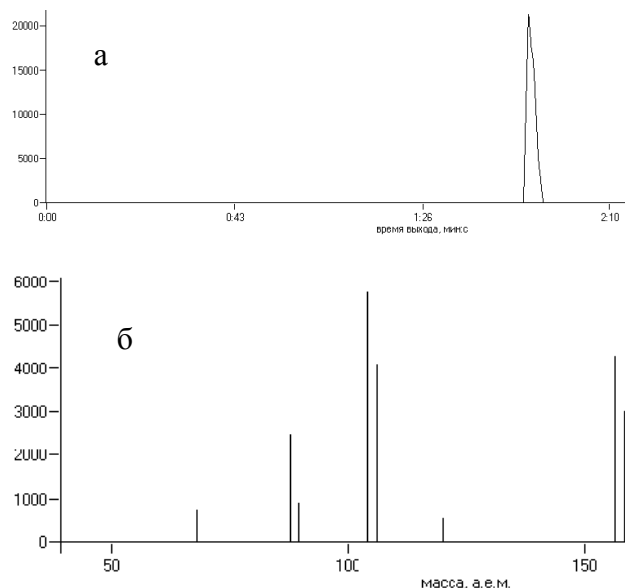


Рис. 7. Хроматограмма и масс-спектр фреона-113

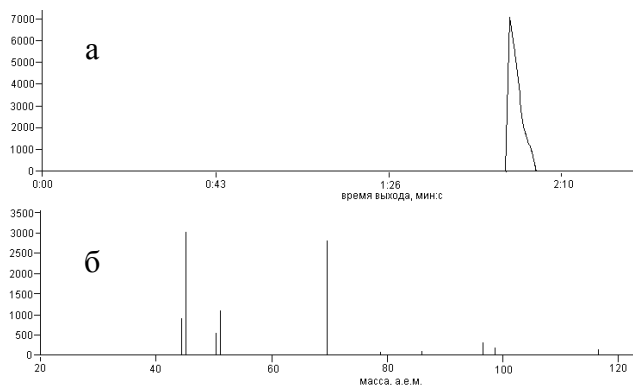


Рис. 8. Хроматограмма (а) и масс-спектр (б) трифторуксусной кислоты

ядовита и имеет очень низкую предельно допустимую концентрацию. Результаты эксперимента с трифторуксусной кислотой даны на рис. 8.

ВЫВОДЫ

1. Разработан передвижной транспортабельный хромато-масс-спектрометр ТХ-МС с квадрупольным масс-спектрометром для решения широкого круга аналитических задач.

2. Проведен анализ широкого круга технологических, медицинских и экологических образцов. Полученные результаты подтверждают соответствие аналитических возможностей ТХ-МС параметрам современного хромато-масс-спектрометра.

3. Показано, что ТХ-МС позволяет реализовать весь комплекс современных методик анализа, разработанных для хромато-масс-спектрометров среднего класса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Филина О.Н. и др. Исследование состава органических загрязнений воды каховского водохранилища и низовий р. Днепр (Херсонская область) // Экологическая химия. 1998. Т. 7, № 4. С. 250–258.
2. Вирюс Э.Д. и др. Идентификация следовых количеств компонентов сложных смесей неизвестного состава при использовании хромато-масс-спектрометрии и тандемной масс-спектрометрии // Вестн. Моск. ун-та, Сер. 2, Химия. 2001. Т. 42, № 6. С. 418–422.
3. Банаева Ю.А., Покровский Л.М., Ткачев А.В.

Исследование химического состава эфирного масла представителей рода *Thymus L.*, произрастающих на Алтае // Химия растительного сырья. 1999. № 3. С. 41–48.

4. Савельева Е.И. и др. Исследование продуктов превращений фосфорорганических отравляющих веществ методом газовой хроматографии-масс-спектрометрии // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2002. Т. XLVI, № 6. С. 82–91.
5. (<http://www.chromatec.ru/products/msd.html>).
6. Методика количественного определения морфина, кодеина и димедрола в крови методом газовой хроматографии с масс-селективным детектором. Челябинск: Челябинское областное бюро судебно-медицинской экспертизы, 2002. 15 с.
7. Руководство по эксплуатации газового хроматографа "Купол-55". ПО "Купол", г. Ижевск.
8. Клюев Н.А., Бродский Е.С. Современные методы масс-спектрометрического анализа органических соединений // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2002. Т. XLVI, № 4. С. 57–63.
9. Заруцкий И.В., Манойлов В.В. Аппаратно-программный комплекс транспортабельного хромато-масс-спектрометра ТХМС // Научное приборостроение. 2003. Т. 13, № 4. С. 47–54.
10. Карасек Ф., Клемент Р. Введение в хромато-масс-спектрометрию: Пер. с англ. М.: Мир, 1993. 237 с.
11. Кузьмин А.Г., Кретинина А.В. Хромато-масс-спектрометрический анализ нефтепродуктов // VII конференция "Аналитика Сибири и Дальнего Востока", Новосибирск, 11–16 октября 2004. Тезисы докладов, т. 2.
12. Кузьмин А.Г., Кретинина А.В. Анализ органических соединений на хромато-масс-спектрометре ТХ-МС // Материалы школы-семинара "Масс-спектрометрия в химической физике, биофизике и экологии", Звенигород, 4–7 октября 2004.
13. Яковкин Г.А. Фреоны: свойства и применение: Справ. рук-во. Л.: ГИПХ, 1959. 62 с.
14. Александров В.К. Шаги к микроразмерам: методы микроминиатюризации. Минск: Наука и техника, 1983. 72 с.

*Институт аналитического приборостроения РАН,
Санкт-Петербург*

Материал поступил в редакцию 26.04.2005.

NEW CHROMATOGRAPH / MASS SPECTROMETER TCMS

**A. G. Kuzmin, I. V. Zarutsky, A. V. Kretinina,
V. V. Manoilov, P. V. Mikhnovets, E. P. Chizh, L. N. Gall**

Institute for Analytical Instrumentation RAS, Saint-Petersburg

The paper is devoted to a new small-sized chromatograph / mass spectrometer TCMS which has been developed at the Institute for Analytical Instrumentation RAS. A description of TCMS is given. Tests results are shown for a variety of samples.