

# Портативный ГХ-МС Torion T-9

**SchelTec**  
Total Laboratory

Количественное определение легко летучих органических соединений (ЛОС) в воде и почве в полевых условиях.



Авторы: специалисты по хроматографии компании Scheltec AG Сипкин Д.И., Тесленко П.Г.

## Введение

Одной из масштабных проблем современности является загрязнение окружающей среды. Летучие органические вещества (ЛОС) являются одними из наиболее распространённых загрязнителей окружающей среды, поэтому их контроль в окружающей среде является одной из первостепенных экологических задач. В международной эколого-аналитической практике для определения ЛОС наиболее часто используются лабораторные газовые хроматографы, не позволяющие оценить ситуацию непосредственно на месте, когда требуется оперативно реагировать на возникшую проблему. Методы экспресс-анализа в полевых условиях, например ЕРА-3815, как правило, дают неполную информацию о качественном и количественном составе индивидуальных ЛОС, оценивая только их общую концентрацию в образце. Ранее нашими коллегами было показано [1-3], что портативный ГХ-МС Torion T-9 может успешно применяться для идентификации ЛОС в полевых условиях. Цель данной работы – оценить возможность количественного определения ЛОС в воде и почве с помощью ГХ-МС Torion T-9 и твердофазной микроэкстракции (ТФМЭ) в полевых условиях. Для этого использовали растворы смеси девяти ЛОС (ароматические углеводороды и летучая галогенорганика) с концентрацией от ~ 10 до 800 ppb (мкг/л).

## Экспериментальная часть

Оборудование: портативный ГХ-МС Torion T-9 (PerkinElmer) с программным обеспечением Chromion, шприц для твердофазной микроэкстракции Custodion SPME.

Для приготовления растворов смеси 9 ЛОС использовались соответствующие стандартные образцы, чистые вещества и PerkinElmer LC RF LC Test mix N00890893. Базовый раствор анализируемых компонентов в метаноле готовили объемно-весовым методом. Рабочий раствор (~0.01 мг/мл) готовили разбавлением базового раствора метанолом. Калибровочные растворы получали разбавлением рабочего раствора водой очищенной.

Список анализируемых ЛОС и их концентрации представлены в таблице 1.

Таблица 1. Список анализируемых ЛОС и их концентрации в стандартных растворах.

Компонент	C 10 ppb (мкг/л)	C 20 ppb (мкг/л)	C 50 ppb (мкг/л)	C 500 ppb (мкг/л)
Хлороформ	14.83	29.66	74.15	741.5
1,2-Дихлорэтан	12.53	25.06	62.65	626.5
Бензол	8.79	17.58	43.95	439.5
CCl <sub>4</sub>	15.95	31.9	79.75	797.75
Толуол	10.2	20.4	51	510
Этилбензол	10.2	20.4	51	510
о-Ксилол	8.8	17.6	44	440
Изопропилбензол	10.2	20.4	51	510
трет-Бутилбензол	10.2	20.4	51	510

Отбор пробы производили с помощью шприца для твердофазной микроэкстракции (ТФМЭ) Custodion SPME устройство которого, приведено на рисунке 1А.

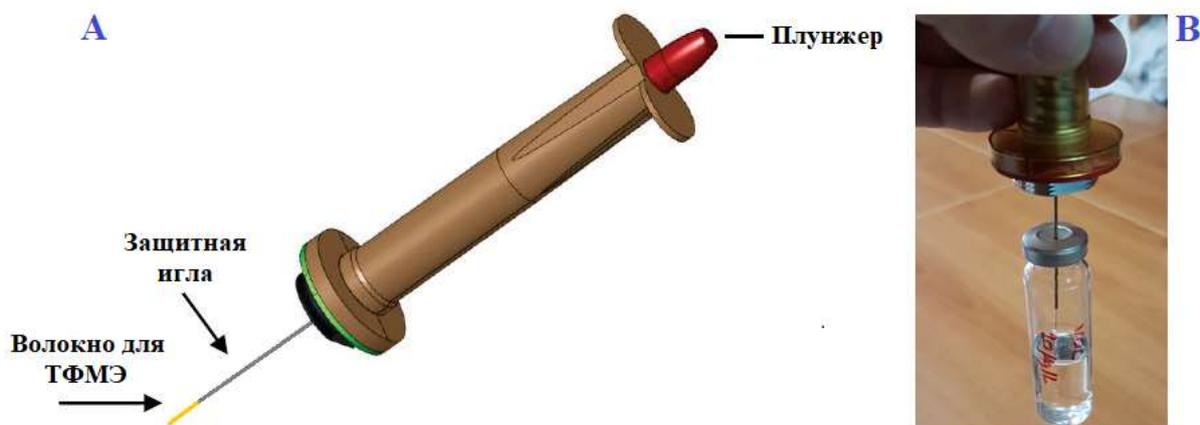


Рисунок 1. (А) Шприц для ТФМЭ Custodion SPME. (В) Отбор пробы из паровой фазы.

Шприц Custodion SPME состоит из волокна длиной 1 см, покрытого неподвижной фазой полидиметилсилоксан / дивинилбензол (PDMS/DVB) толщиной 65 мкм. Полимерная фаза SPME сорбирует вещества из воздуха, паровой фазы, жидкостей или растворенных твердых образцов [4]. Волокно SPME располагается внутри шприца Custodion аналогично тому, как выдвигающийся пишущий стержень находится внутри шариковой ручки. Пружинная кнопка в верхней части (плунжер) позволяет одной рукой выдвигать волокно SPME и убирать его обратно в защитную иглу.

В виалу для парофазного анализа объемом 20 мл помещали 10 мл стандартного раствора (таблица 1) или испытуемого образца, герметично закрывали и выдерживали при комнатной температуре минимум 10 минут, после чего с помощью шприца Custodion SPME отбирали пробу из паровой фазы над образцом в течение 3 минут (рисунок 1В).

После отбора пробы шприц вводили в инжектор портативного ГХ-МС ToRion T-9, где при температуре 270°C аналиты десорбировались с неподвижной фазы волокна SPME в течение 10 сек.

В качестве газа-носителя для портативного ГХ-МС использовали гелий чистотой не менее 99.995%, который подавали или из портативного сменного картриджа, встроенного в прибор, или из внешнего баллона через гибкий коннектор. После включения прибора среднее время выхода на рабочий режим составляет менее 10 минут. Параметры метода ГХ-МС приведены в таблице 2.

**Таблица 2. Хроматографические условия и параметры масс-спектрометра.**

<b>Хроматографические условия</b>	
<b>Ввод пробы (тип инъекции)</b>	<b>SPME (ТФМЭ)</b>
<b>Время десорбции</b>	<b>10 сек</b>
<b>Температура инжектора</b>	<b>270°C</b>
<b>Деление потока</b>	<b>10:1</b>
<b>Газ носитель</b>	<b>гелий, 0.2 мл/мин</b>
<b>Колонка</b>	<b>МХТ® -5 (5%дифенил/95%-диметилполисилоксан) 5 м x 0.1 мм x 0.4 мкм</b>
<b>Начальная температура колонки</b>	<b>50°C в течение 10 сек</b>
<b>Скорость нагрева колонки</b>	<b>2°C/сек</b>
<b>Конечная температура колонки</b>	<b>270°C в течение 10 сек</b>
<b>Общее время анализа</b>	<b>130 сек</b>
<b>Параметры масс-спектрометра</b>	
<b>Температура линии переноса</b>	<b>250°C</b>
<b>Температура МС</b>	<b>170°C</b>
<b>Тип ионизации</b>	<b>Электронная ионизация (EI)</b>
<b>Масс-анализатор</b>	<b>Тороидальная ионная ловушка</b>
<b>Диапазон сканирования</b>	<b>43 – 320 а.е.м.</b>
<b>Детектор</b>	<b>Электронный умножитель</b>

После включения прибора, перед началом анализа стандартов или проб для проверки чистоты волокна SPME (ТФМЭ) проводили холостой опыт.

### **Обсуждение результатов**

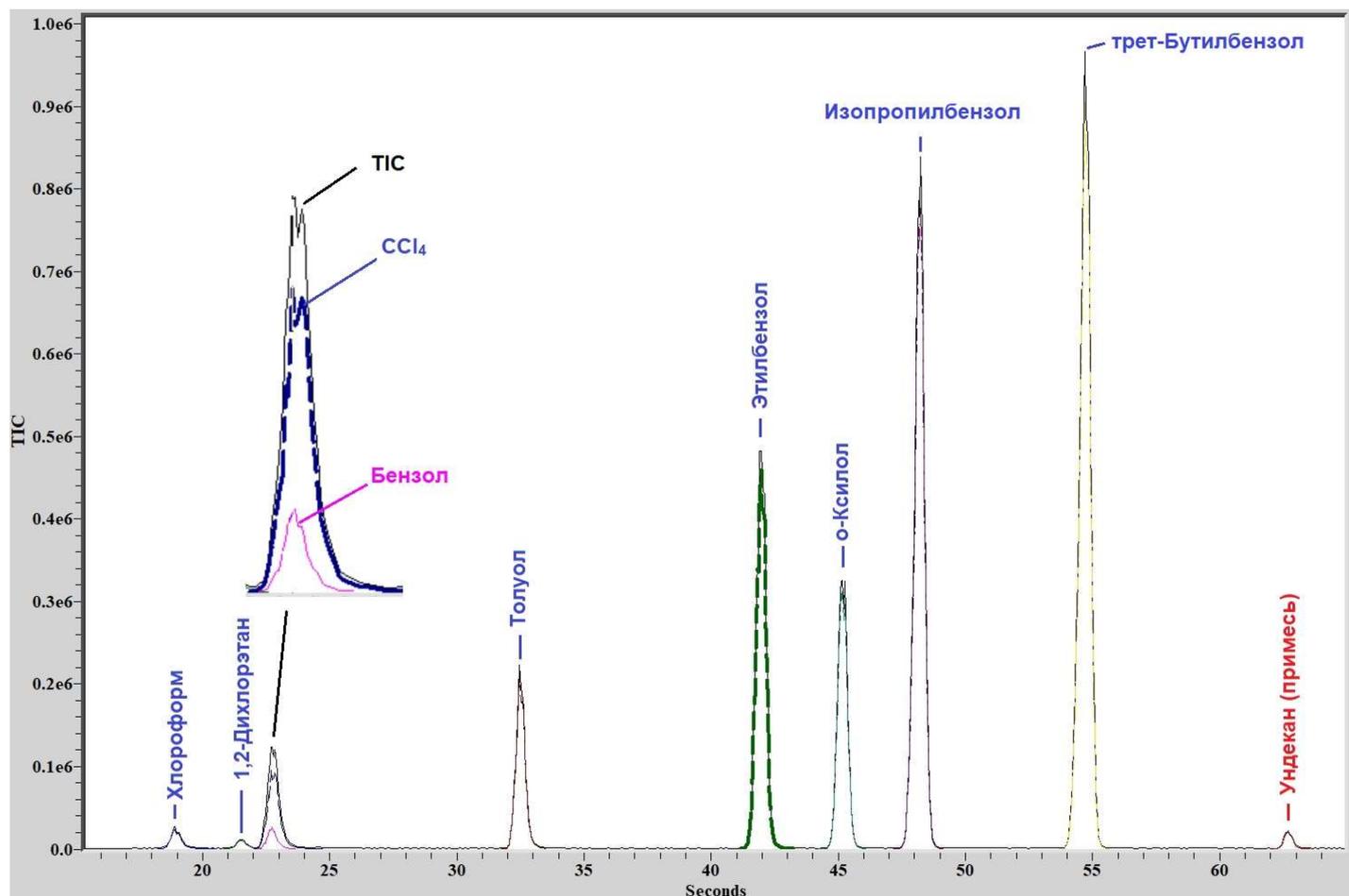
Как отмечалось выше, для анализа использовался отбор ЛОС из паровой фазы с помощью твердофазной микроэкстракции (ТФМЭ – ПФ). Данный метод отбора проб был выбран по нескольким причинам:

1. Газо-хроматографический анализ равновесного пара, использующийся для анализа ЛОС в окружающей среде – метод, не имеющий себе равных в применениях, требующих экстракции летучих соединений, исключаяющий использование растворителей, длительную пробоподготовку и риск человеческих ошибок. Особенно данное утверждение актуально для полевых условий, где пробоподготовка должна быть сведена к минимуму.
2. Принципы отбора пробы, использующиеся в классических дозаторах равновесного пара, не очень подходят для полевых условий, т.к. требуют использования дополнительной приставки, снижающей мобильность (дополнительный модуль – дополнительный вес и энергопотребление). Отбор пробы из паровой фазы с помощью твердофазной микроэкстракции (ТФМЭ – ПФ) лишен этого недостатка и обеспечивает максимальную мобильность.
3. Отбор ЛОС из паровой фазы, а не из жидкой, позволяет избежать загрязнения неподвижной фазы шприца для ТФМЭ высокипящими компонентами, которые могут содержаться в образце.

Наряду с водными образцами, метод ТФМЭ – ПФ прекрасно подходит и для анализа образцов почвы в полевых условиях. В случае больших концентраций ЛОС в образцах почвы, отбор пробы можно производить непосредственно из паровой фазы над образцом. В случае низких концентраций используется водная экстракция образца почвы и/или метод высаливания непосредственно в виале [2].

Ниже представлены результаты анализа больших концентраций ЛОС, встречающихся в промышленной экологии или при техногенных авариях. В качестве модельной смеси использовали раствор С 500 ppb (мкг/л) (см. таблицу 1).

На рисунке 2 показана репрезентативная хроматограмма раствора девяти ЛОС С 500 ppb (мкг/л)

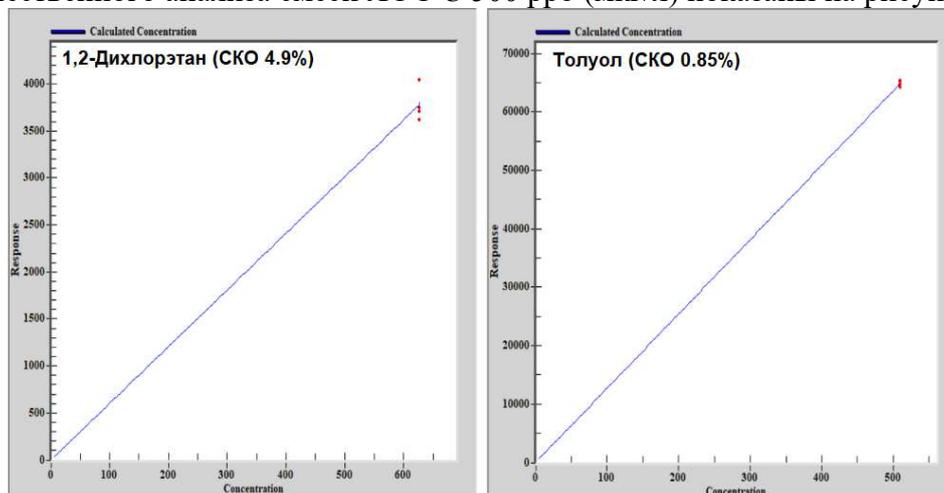


**Рисунок 2. Хроматограмма раствора девяти ЛОС С 500 ppb (мкг/л).**

Черным цветом на хроматограмме отображается сигнал полного ионного тока (ТІС). Цветными линиями – результат автоматической деконволюции (автоматической обработки) сигнала. Как видно из рисунка 2, даже в случае совместного элюирования компонентов, например, бензола и четыреххлористого углерода (разница времен удерживания 0.42 секунды), алгоритм деконволюции позволяет достоверно идентифицировать данные компоненты. Пик с временем удерживания 62.70 сек не является целевым компонентом и был идентифицирован как ундекан с помощью восторенной библиотеки с дополнительным подтверждением библиотекой NIST.

Для идентификации (качественный анализ) целевых компонентов в методе использовались их индексы удерживания и соотношения характеристичных ионов (основной и подтверждающие). Количественное определение целевых компонентов проводилось по их основному иону.

Результаты количественного анализа смеси ЛОС С 500 ppb (мкг/л) показаны на рисунке 3 и в таблице 3.



**Рисунок 3. Пример калибровочных графиков 1,2-дихлорэтана и толуола.**

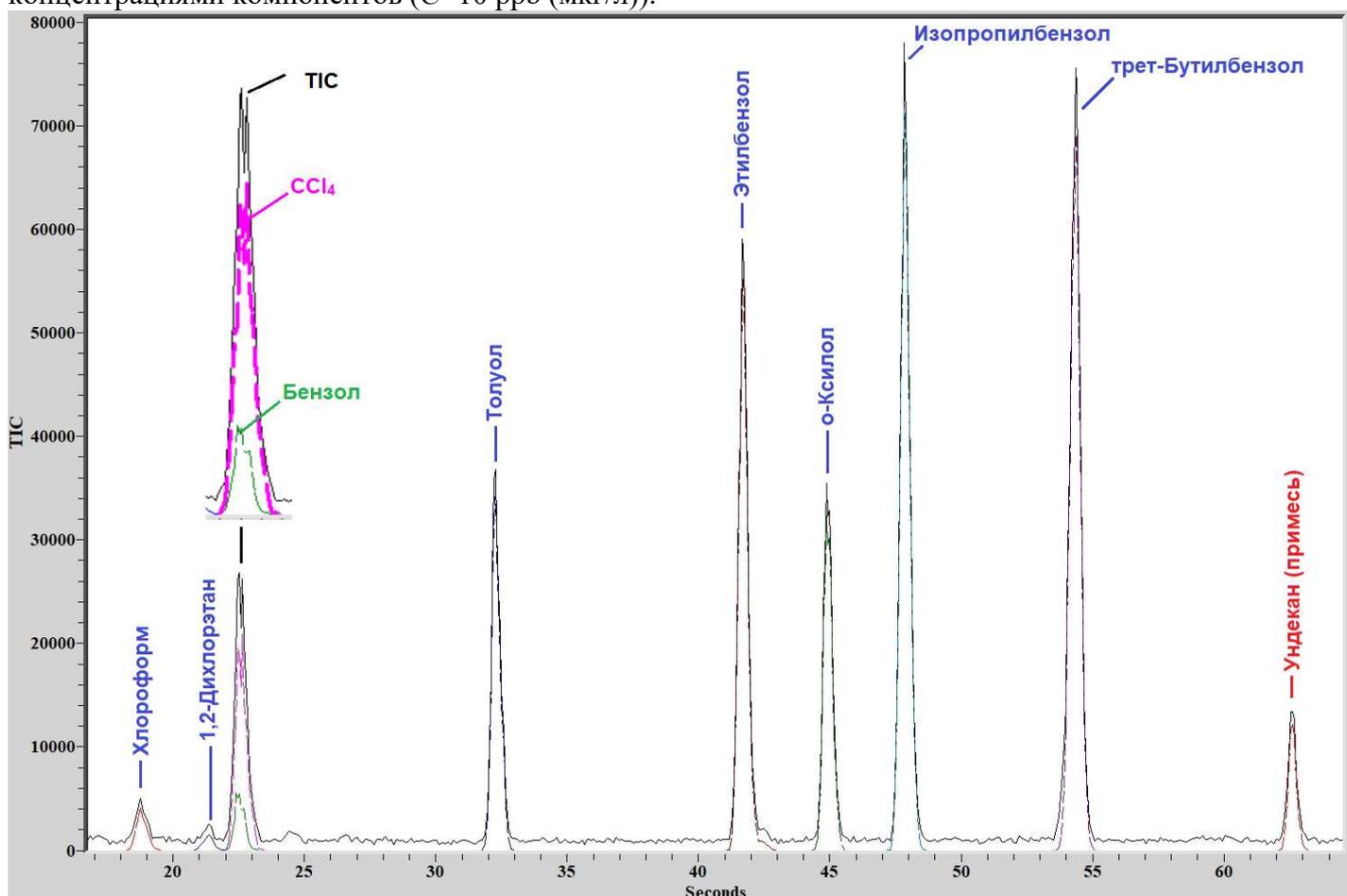
**Таблица 3. Повторяемость площадей пиков целевых компонентов, полученных при анализе раствора ЛОС С 500 ppb (мкг/л) в 3-дневном временном промежутке.**

Хлороформ <i>t<sub>R</sub></i> 18.92	Дихлорэтан <i>t<sub>R</sub></i> 21.51	Бензол <i>t<sub>R</sub></i> 22.72	ССl <sub>4</sub> <i>t<sub>R</sub></i> 23.14	Толуол <i>t<sub>R</sub></i> 32.45	Этилбензол <i>t<sub>R</sub></i> 41.86	о-Ксилол <i>t<sub>R</sub></i> 45.81	и-Пропилбензол <i>t<sub>R</sub></i> 48.87	т-Бутилбензол <i>t<sub>R</sub></i> 55.31
8801	4045	10103	31694	65395	138405	88344	223692	259420
8529	3707	9977	32160	64687	135193	87111	207108	245713
<b>Через 3 дня</b>								
7575	3742	7979	26068	64156	132711	91597	203527	240508
7625	3617	9723	27008	65189	136174	88860	211288	250019
<b>СКО%</b>								
7.7	4.9	10.5	10.7	0.9	1.7	2.1	4.2	3.2

*t<sub>R</sub>* – средние значения времен удерживания компонентов, сек.

Данные, представленные в таблице 3, иллюстрируют повторяемость результатов (СКО по площади пиков) в случае анализа раствора ЛОС С 500 ppb (мкг/л). Первые два анализа были сделаны в Санкт-Петербурге, вторые два через 3 дня в Москве. Большие значения СКО для бензола и четыреххлористого углерода по сравнению с другими компонентами объясняются их совместным элюированием.

На рисунке 4 показана хроматограмма ЛОС при анализе стандартного раствора с низкими концентрациями компонентов (С=10 ppb (мкг/л)).

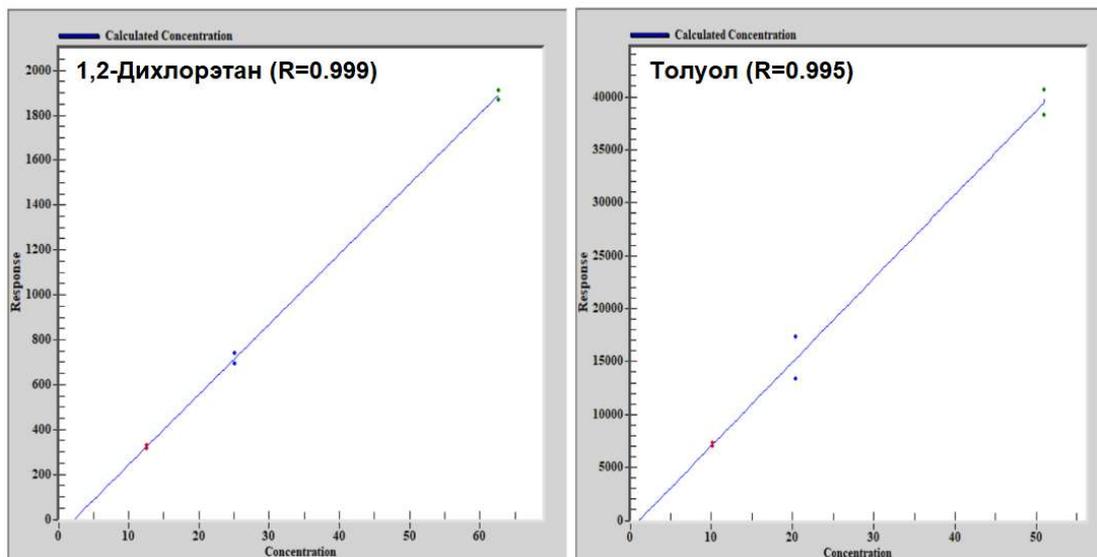


**Рисунок 4. Хроматограмма раствора девяти ЛОС С 10 ppb (мкг/л).**

Черным цветом на хроматограмме отображается сигнал полного тока (ТIC). Цветными линиями – результат автоматической деконволюции (автоматической обработки) сигнала.

Как и в случае больших концентраций, совместное элюирование бензола и четыреххлористого углерода не мешает их идентификации и количественному определению.

Примеры калибровочных графиков на рисунке 5 демонстрируют линейность методики (*R* – коэффициент корреляции) в области низких концентраций ~10 – 50 ppb (мкг/л).

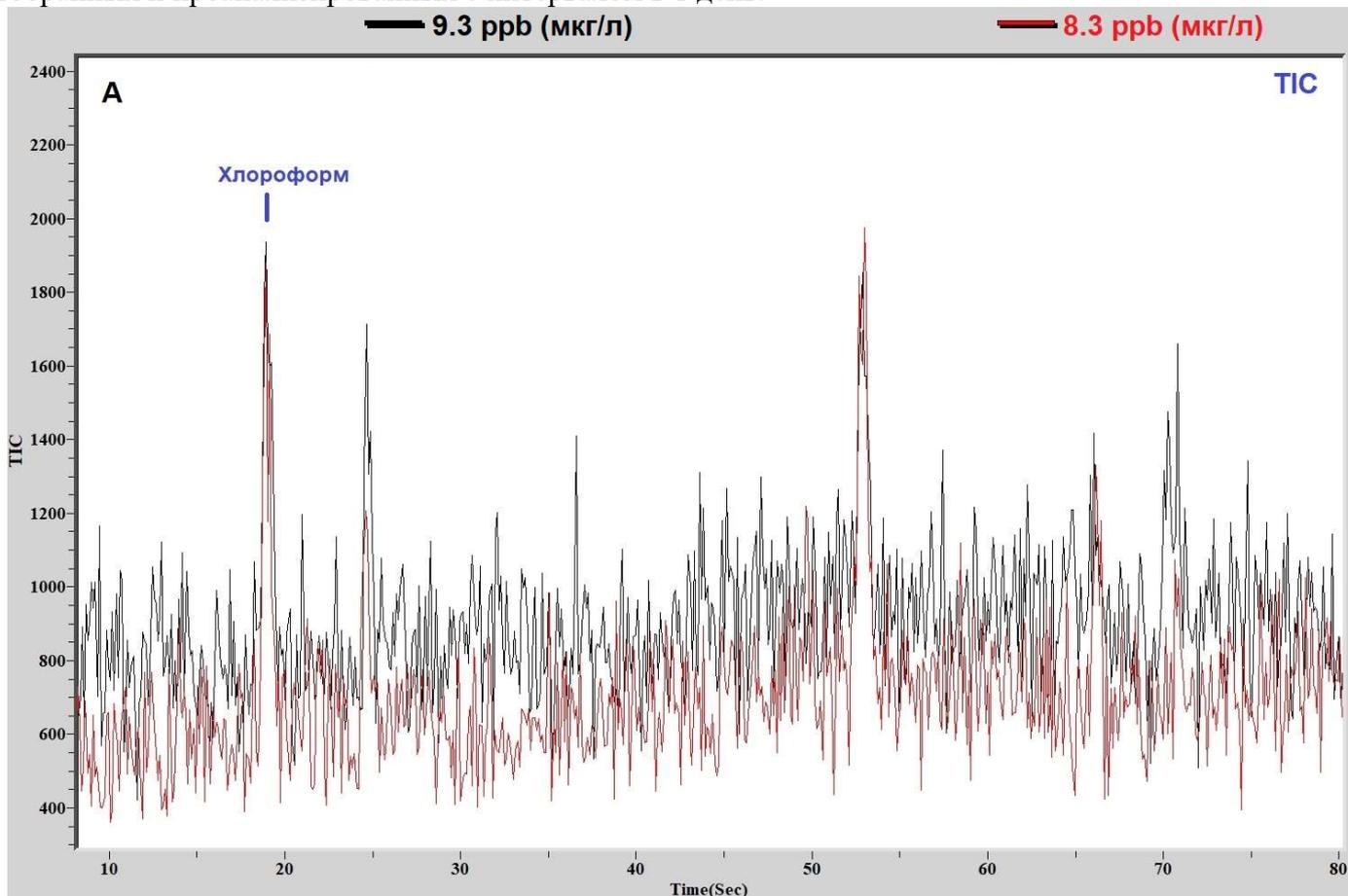


**Рисунок 5. Калибровочные графики 1,2-Дихлорэтана и толуола (N=2).**

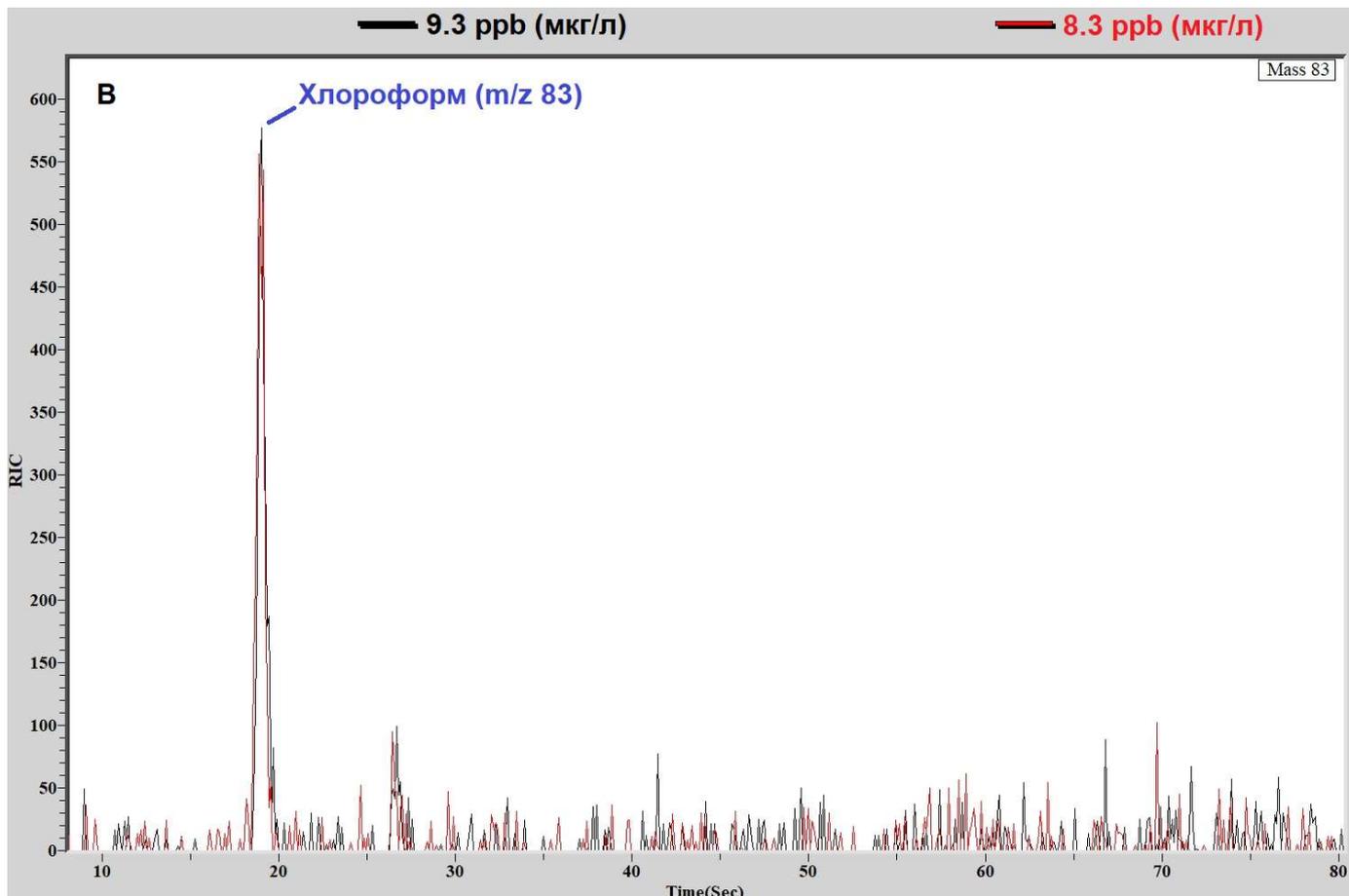
Коэффициенты корреляции остальных компонентов (*R*): Хлороформ - **0.997**; Бензол – **0.988**; Четыреххлористый углерод – **0.995**; Этилбензол - **0.994**; о-Ксилол - **0.993**; Изопропилбензол - **0.992**; трет-Бутилбензол - **0.993**.

Следует отметить, что линейность методики в заданном диапазоне концентраций, с нашей точки зрения, в первую очередь определяется процессом сорбции компонентов (ТФМЭ), и только во вторую – откликом детектора. В свою очередь, одним из основных факторов, влияющих на процесс сорбции, является температура окружающей среды (температура, при которой устанавливается равновесие между паровой и жидкой фазами).

На рисунке 6 (А В) в режиме наложения показаны хроматограммы двух проб водопроводной воды, отобранных и проанализированных с интервалом в 1 день.



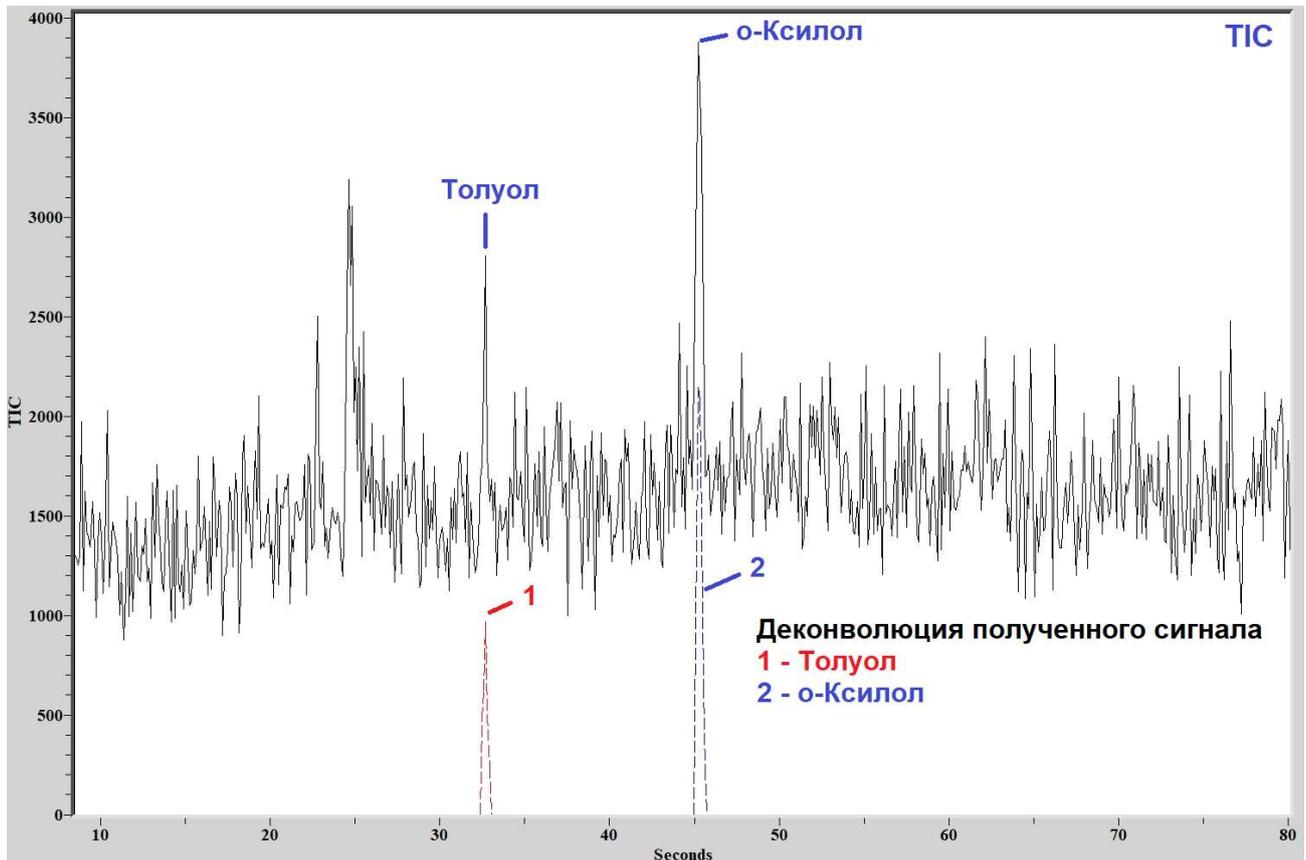
**Рисунок 6А. Наложение двух хроматограмм водопроводной воды, отобранных и проанализированных с интервалом в 1 день. А – режим полного ионного тока.**



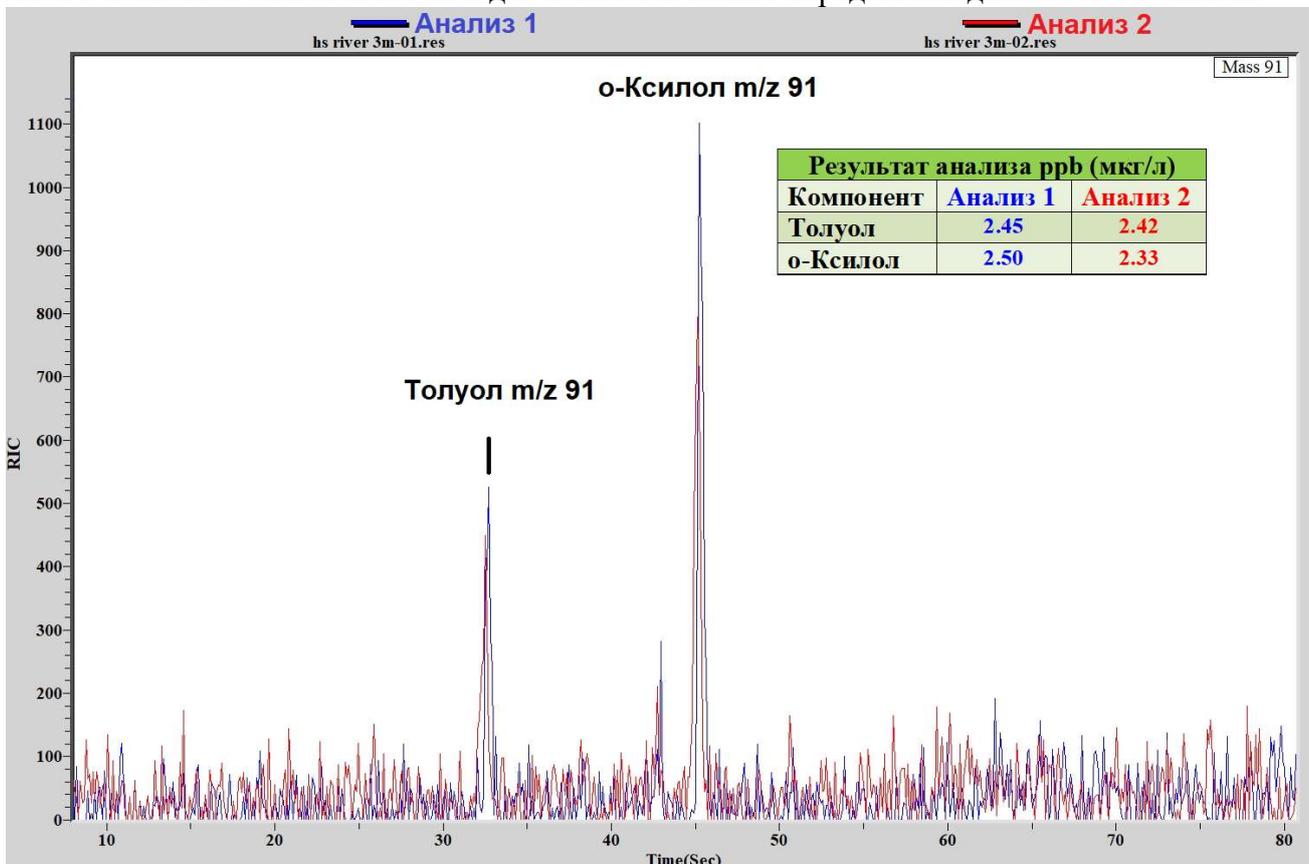
**Рисунок 6В. Наложение двух хроматограмм водопроводной воды, отобранных и проанализированных с интервалом в 1 день. В – масс-хроматограмма основного иона хлороформа (m/z 83).**

Как отмечалось выше, для количественного определения целевых компонентов был использован их основной ион. Для хлороформа это ион с m/z 83 (рисунок 6 В). Черным цветом показана хроматограмма пробы, отобранной и проанализированной в первый день, количественное содержание хлороформа – 9.3 ppb, красным – проба, отобранная и проанализированная на следующий день (содержание хлороформа – 8.3 ppb).

Рисунок 7 иллюстрирует анализ воды, отобранной в небольшой реке, протекающей в пределах городской черты.



**Рисунок 7. Хроматограмма полного ионного тока (TIC) образца воды, отобранного в реке.**  
 На рисунке 8 показано наложение масс-хроматограмм (RIC) для  $m/z = 91$  и количественные результаты двух параллельных анализов образца воды, отобранного в реке. Ион с  $m/z = 91$  является основным для толуола и о-ксилола и был использован для количественного определения данных компонентов.



**Рисунок 8. Наложение масс-хроматограмм для  $m/z = 91$  и количественные результаты двух параллельных анализов образца воды, отобранного в реке.**

Несмотря на то, что полученные результаты анализа хлороформа в водопроводной воде и ароматических углеводородов (толуол и о-ксилол) в речной воде лежат за диапазоном калибровочных графиков данных компонентов и рассчитаны их экстраполяцией в область меньших концентраций, данные примеры хорошо демонстрируют повторяемость результатов для образцов с низкими концентрациями ЛОС.

В случаях, когда требуется анализировать низкие концентрации ЛОС, чувствительность метода может быть повышена за счет увеличения времени отбора ЛОС из паровой фазы на шприц ТФМЭ и/или применением методики высаливания ЛОС из раствора. Чувствительность метода может быть также повышена за счет термостатирования образцов при температурах выше окружающей среды, если это возможно в полевых условиях, например, при использовании мобильной лаборатории на базе автомобиля. Термостатирование образцов позволит не только увеличить чувствительность метода, но и улучшить повторяемость результатов, т.к. исключит влияние температуры окружающей среды на результат анализа.

Альтернативой статическому методу анализа паровой фазы может служить динамический метод Purge&Trap. В полевых условиях данный способ анализа образцов воды и почвы может быть реализован с использованием портативного ГХ-МС Torion T-9 и портативной приставки для пробоподготовки Sample Prep Station SPS™-3 (PerkinElmer).

### **Заключение**

В представленной работе показана возможность успешного использования портативного ГХ-МС Torion T-9 (PerkinElmer) и метода твердофазной микроэкстракции для количественного определения ЛОС в воде и почве в полевых условиях.

### **Список литературы.**

[1]. PerkinElmer Application Note / Volatile Organic Compound Identification in Water by Portable SPME-GC/MS; Portable GC/MS Team (Shelton, CT).

[2]. PerkinElmer Application Note / Volatile Organic Compound Screening in Soil Using SPME-GC/MS; Portable GC/MS Team (Shelton, CT).

[3]. PerkinElmer Application Note / MTBE and BTEX On-Site Rapid Screening of Contaminated Ground Water by Portable SPME-GC/MS Methodology; Portable GC/MS Team (Shelton, CT).

[4]. Zhang, Zhouyao; Pawliszyn, Janusz. Analysis for organic compounds in environmental samples by headspace solid phase microextraction. Journal of High Resolution Chromatography (1993), 16(12), 689-92.

**Scheltec авторизованный дистрибьютор PerkinElmer в странах СНГ, Грузии и Монголии**  
<http://www.scheltec.ru>

**Scheltec авторизованный дистрибьютор PerkinElmer в странах СНГ, Грузии и Монголии**