APP NOTE-5/2018GCMS



Использование специального режима автоматической настройки квадрупольного масс-детектора **«Maestro-αMS»** для анализа органических соединений в объектах окружающей среды, согласно требованиями *EPA*.

Колунтаев Д. А*. к. б. н., научный сотрудник отдела исследований и разработок,*
ООО Интерлаб*, Россия, Москва*

Ключевые слова
Агентство по охране окружающей среды (AOOC, EPA), алгоритм автоматической настройки системы, BFB, PFTBA.

Резюме

Продемонстрирована возможность аналитической системы Маэстро-αMC к выполнению автоматической настройки соотношения калибровочных масс в спектре, для удовлетворения критериям спектра калибровочного стандарта 1-бром-4-фторбензол (BFB) согласно требованиям метода EPA.

Введение

В 1970 году в США было создано Агентство по охране окружающей среды (АООС, *англ. EPA*), которая положило начало широкому использованию метода масс-спектрометрии в области анализа объектов окружающей среды. В частности, были разработаны и опубликованы ряд методик определения летучих (ЛОС, *VOC*) и слаболетучих (сЛОС, *SVOC*) органических соединений в различных природных матрицах. Согласно требованиям агентства для «гармонизации» получаемых данных при выполнение подобных методов, требуется соблюдение ряда определённых критериев настройки масс-детектора. А именно настройка с использованием традиционного калибровочного газа перфтортрибутиламин (PFTBA) и подтверждение критериев выполненной настройки с помощью стандарта 1-бром-4-фторбензола (BFB).

С помощью калибровочного газа PFTBA выполняется настройка работы ионно-оптического интерфейса масс-детектора, для получения желаемых соотношений масс в спектре. С помощью же стандарта BFB проводится оценка производительности приборной настройки и сопоставление полученных массовых отношений к установленным требованиям согласно АООС (EPA).

Критерии настройки детектора.

Большинство критериев настройки спектра стандарта 1-бром-4-фторбензола (BFB) для различных методов определения органических соединений в объектах окружающей среды очень схожи, однако встречаются и несколько различий, которые должны быть указаны. В таблице 1 приведены сравнения критериев для набора масс стандарта BFB.

Табл. 1. Сравнение критериев соотношения масс в спектре BFB для различных методов.

Масса, (m/z)	**Метод 542.2 [1]**	**Метод 542.3 [2]**	**Метод 624 [3]**	**Метод 8260C [4]**	**CLP-SOW [5]**
50	15 – 40%	N/A	15 – 40%	15 – 40%	8 – 40%
75	30 – 80%	N/A	30 – 60%	30 – 60%	30 – 66%
95	100%	100%	100%	100%	100%
96	5 – 9%	5 – 9%	5 – 9%	5 – 9%	5 – 9%
173	< 2%	< 2%	< 2%	< 2%	< 2%
174	> 50%	> 50%	> 50%	> 50%	50 – 120%
175	5 – 9%	5 – 9%	5 – 9%	5 – 9%	4 – 9%
176	> 95 – < 101%	> 95 – < 105%	> 95 – < 101%	> 95 – < 101%	93 – 101%
177	5 – 9%	5 – 10%	5 – 9%	5 – 9%	5 – 9%

Материалы и методы

Все используемые в эксперименте реагенты имели классификацию, как особо чистые или HPLC grade. Стандарт 1-бром-4-фторбензола (BFB) был приобретён в компании Restek, с первоначальной концентрацией 5000 мкг/мл (*Restek, **VOA Tuning Compound Mix**, Cat.# 30003)*.

Для снижения концентрации стандарт разбавляли до концентрации 50 нг/мкл в метаноле.

Табл. 2. Параметры инструментального метода.

Инструментарий «Maestro-αMS»	
Испаритель	Split/Splitless (liner: *Topaz 4.0 mm ID Straight Inlet Liner*)
Хроматографическая колонка	Rtx-5MS (30m x 0.25mm; 250um)
Экспериментальные настройки	
Объём пробы	1 мкл
Соотношение деления пробы	Split; 70:1
t° испарителя	250°C
Режим тока газ-носителя	Режим Constant flow
Градиент t° печи	60°C (0,5 мин); 30°C/мин до 150°C (0,0 мин);
Тип и скорость газа-носителя	(He) 1,0 мл/мин
t° интерфейса МС	250°C
Условия детектирования	
Источник ионизации	*ЭИ (EI)*
t° источника	240°C
Задержка растворителя	2,5 мин
Режимы сканирования	SCAN, 35 – 300 amu, Average = 2

Принцип работы

Для удовлетворения требования критериев EPA метода, в программное обеспечение «Маэстро-Оператор» разработан алгоритм настройки масс-спектрометра с помощью калибровочного газа PFTBA. В частности, выбор специализированного метода «Complete AutoTune EPA» выполняет настройку ионно-оптических элементов ионного источника (рис. 1). Полученный спектр стандарта калибровочного газа PFTBA представлен на рисунке 2.

Рис. 1. Выбор специализированного метода настройки системы в программе «Маэстро-Оператор».

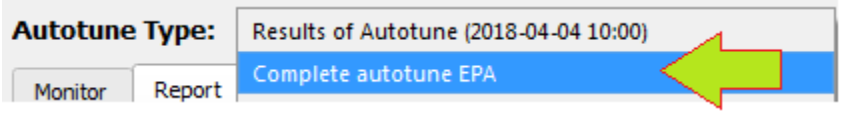
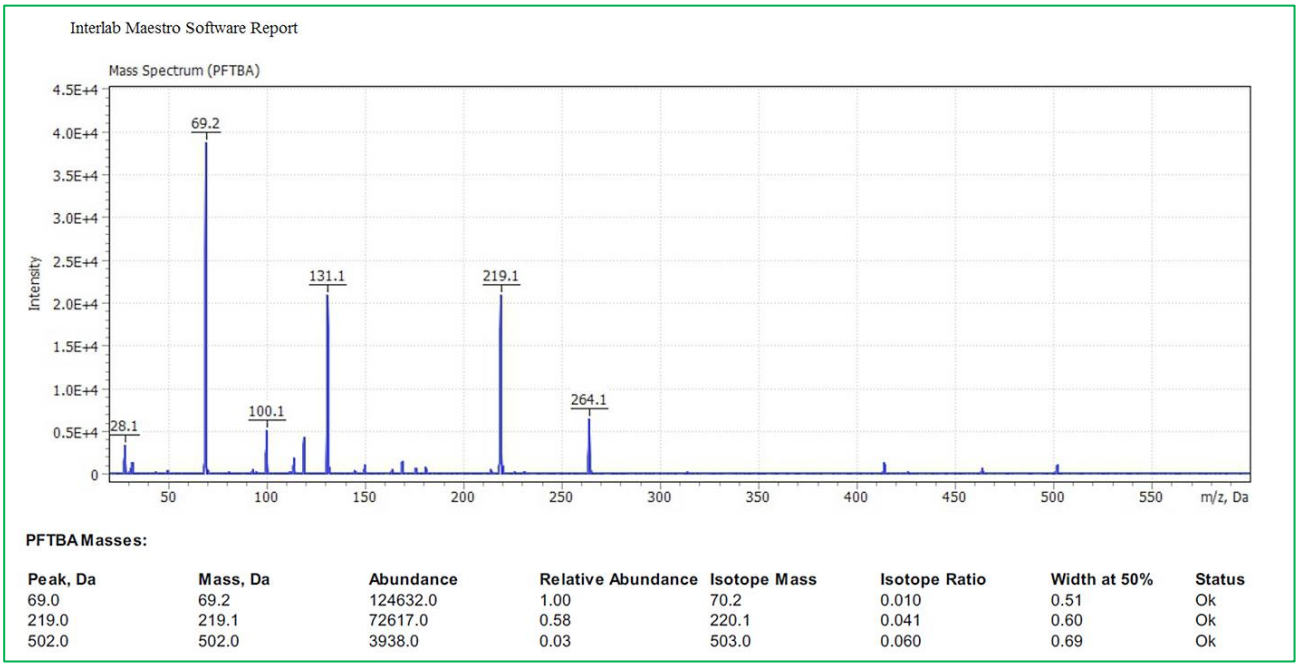


Рис. 2. Спектр PFTBA полученный согласно критериям метода EPA.



PFTBA Masses:

Peak, Da	Mass, Da	Abundance	Relative Abundance	Isotope Mass	Isotope Ratio	Width at 50%	Status
69.0	69.2	124632.0	1.00	70.2	0.010	0.51	Ok
219.0	219.1	72617.0	0.58	220.1	0.041	0.60	Ok
502.0	502.0	3938.0	0.03	503.0	0.060	0.69	Ok

После выполнения процедуры автоматической настройки системы, производительность масс-детектора подтверждается тремя последовательными инжекциями стандарта BFB. На рисунке 3 представлена хроматограмма полного ионного тока стандарта и его спектр. Полученные соотношения целевых масс, а также сопоставление их отношений с требуемыми критериями метода EPA представлены в таблице 3.

Рис. 3. Хроматограмма BFB с извлечённым спектром.

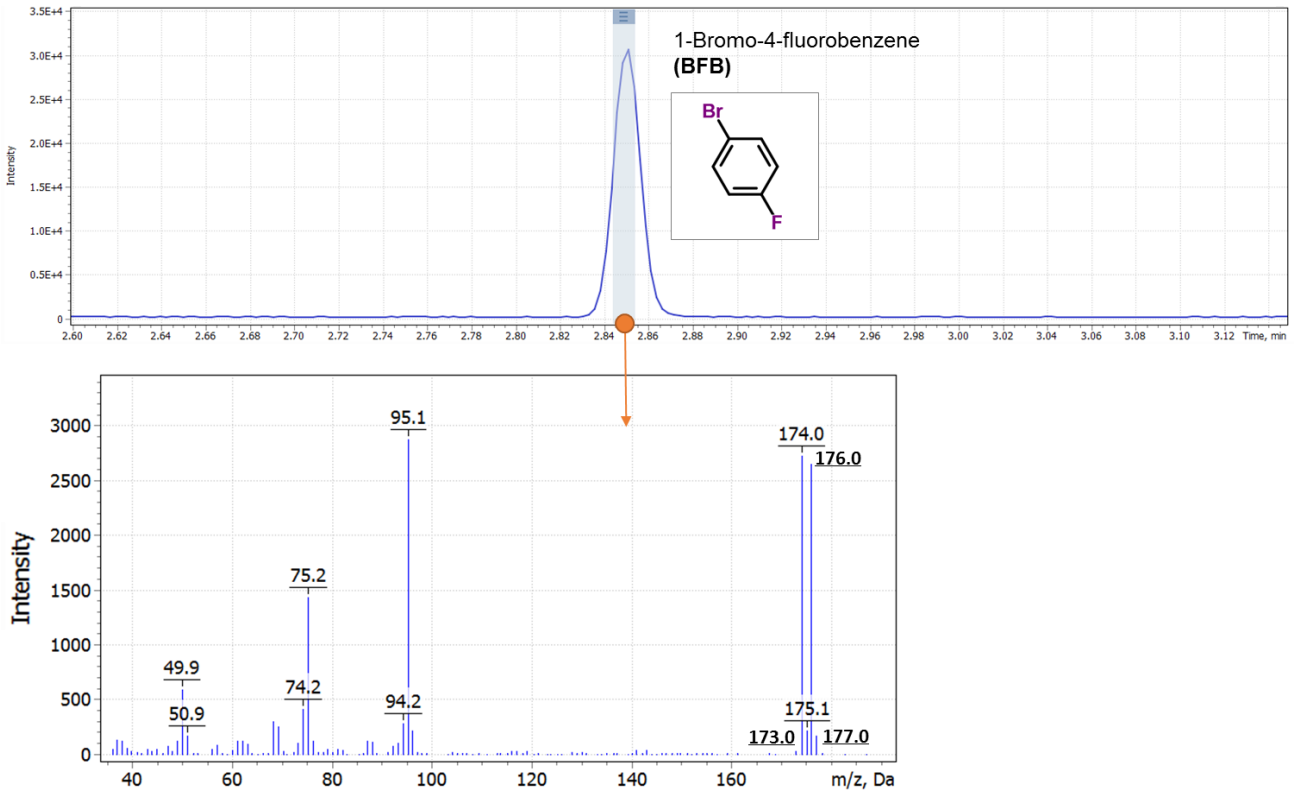


Табл. 3. Соотношения целевых масс BFB и сопоставление с критериями EPA.

Масса, (m/z)	Соотношение BFB, % **Maestro-αMS**	Результат	**Метод 542.2 [1]**	**Метод 8260C [4]**	**CLP-SOW [5]**
50	**20.3**	**Ок**	15 – 40%	15 – 40%	8 – 40%
75	**47.5**	**Ок**	30 – 80%	30 – 60%	30 – 66%
95	**100.0**	**Ок**	100%	100%	100%
96	**7.1**	**Ок**	5 – 9%	5 – 9%	5 – 9%
173	**0.6**	**Ок**	< 2%	< 2%	< 2%
174	**93.3**	**Ок**	> 50%	> 50%	50 – 120%
175	**7.5**	**Ок**	5 – 9%	5 – 9%	4 – 9%
176	**95.6**	**Ок**	> 95 – < 101%	> 95 – < 101%	93 – 101%
177	**6.7**	**Ок**	5 – 9%	5 – 9%	5 – 9%

Выводы

1. Хромато-масс-спектрометр Maestro-αMS обладает специализированным алгоритмом автоматической настройки, отвечающей требованиям Агентства по охране окружающей среды (EPA).
2. Все полученные значения целевых масс стандарта BFB отвечают критериям методов для анализа органических соединений в объектах окружающей среды.

Литература

1. *Method 542.2., Methods for the Determination of Organic Compounds in Drinking Water, U.S. Environmental Protection Agency.*
2. *Method 524.3, Measurement of Purgeable Organic Compounds in Water by Capillary Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry, Version 1.0 June 2009, EPA Document #EPA 815-B-09-009.*
3. *Appendix A to Part 136, Methods for Organic Chemical Analysis of Municipal and Industrial Wastewater, Method 624 – Purgeable.*
4. *Method 8260C, Volatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS), Revision 3, August 2006.*
5. *USEPA Contract Laboratory Program Statement of Work for Organics Analysis, Multi-Media, Multi-Concentration, OLM4.2., USEPA Contract Laboratory Program, Office of Emergency and Remedial Response.*