

УДК 543.51.061:543.54.45

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ФЕНОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ МЕТОДОМ ГХ–МС–МС

Э.Д. Вирус, И.А. Ревельский, А.И. Ревельский

(кафедра аналитической химии; e-mail: virus@environment.chem.msu.ru)

Предложен подход к идентификации ультрамалых количеств ($0,2\text{--}8\times 10^{-12}$ г) производных фенола методом тандемной масс-спектрометрии. Показано, что при ранжировании массовых пиков дочерних ионов в соответствии с их интенсивностью в экспериментальном масс-спектре дочерних ионов и сравнении их ранга с соответствующим библиотечным масс-спектром Национального института стандартов США, можно получить однозначную идентификацию. В данном случае библиотека масс-спектров предлагает только одно соединение. Нет необходимости ранжировать все массовые пики, присутствующие в масс-спектре дочерних ионов. В некоторых случаях достаточно наличие нескольких массовых пиков.

В настоящее время проблема идентификации следовых количеств неизвестных сложных смесей органических соединений в случае возникновения чрезвычайных ситуаций, когда в окружающую среду попадает огромное число опасных химических соединений, становится все более актуальной. Сегодня хромато-масс-спектрометрия с электронной ионизацией является признанным методом идентификации среднелетучих и летучих компонентов [1] сложных смесей благодаря высокой чувствительности и большой по объему библиотеке эталонных масс-спектров (около 150 тысяч), для сравнения с которыми применяют автоматизированные системы поиска. Однако в случае сложных многокомпонентных смесей, когда наблюдается частичное или полное перекрывание хроматографических пиков компонентов смеси и высокий уровень шума, повышается предел обнаружения идентифицируемых веществ [2, 3]. Для увеличения достоверности идентификации компонентов, присутствующих в ультрамалых количествах, наряду с хромато-масс-спектрометрией применяют тандемную масс-спектрометрию в сочетании с газовой хроматографией (ГХ-МС-МС). Этот метод позволяет снизить уровень химического фона за счет изолирования отдельных ионов компонентов смеси. Изолированные ионы подвергают затем фрагментации, индуцированной соударениями [4–6]. Таким образом, применение ГХ-МС-МС позволяет снизить предел обнаружения идентифицируемых соединений в сложных смесях за счет увеличения отношения сигнала к шуму.

Как показано в [7], при диссоциации, индуцированной соударениями, возможна регистрация масс-спектра дочерних ионов, близкого по составу ионов к масс-спектру, полученному электронной ионизацией. В связи с этим представляется перспективным для идентификации минорных компонентов сложных смесей и снижения предела обнаружения идентифицируемых соединений применять тандемную масс-спектрометрию в сочетании с хроматографией при использовании эталонных масс-спектров Национального института стандартов США*.

Следует отметить, что возможность идентификации веществ методом тандемной масс-спектрометрии с применением ранжирования массовых пиков дочерних ионов по интенсивности и библиотечного поиска (использование масс-спектров национального института стандартов США) никем не изучалась. Суть предлагаемого подхода сводится к следующему. Каждому массовому пику в масс-спектре присваивается ранг, т.е. первому по интенсивности массовому пику присваивается первый ранг, второму – второй ранг и т.д. Одновременно проверяется, для какого числа соединений в библиотеке масс-спектров соблюдается идентичная очередность массовых пиков по интенсивности. Ранжирование прекращается тогда, когда остается только одно соединение, удовлетворяющее условиям очередности массовых пиков по интенсивности. Для изучения возможности применения предложенного нами подхода в качестве модельных соединений были выбраны фенолы и их производные как

*Спектры для идентификации широкого круга среднелетучих органических соединений получены при электронной ионизации.

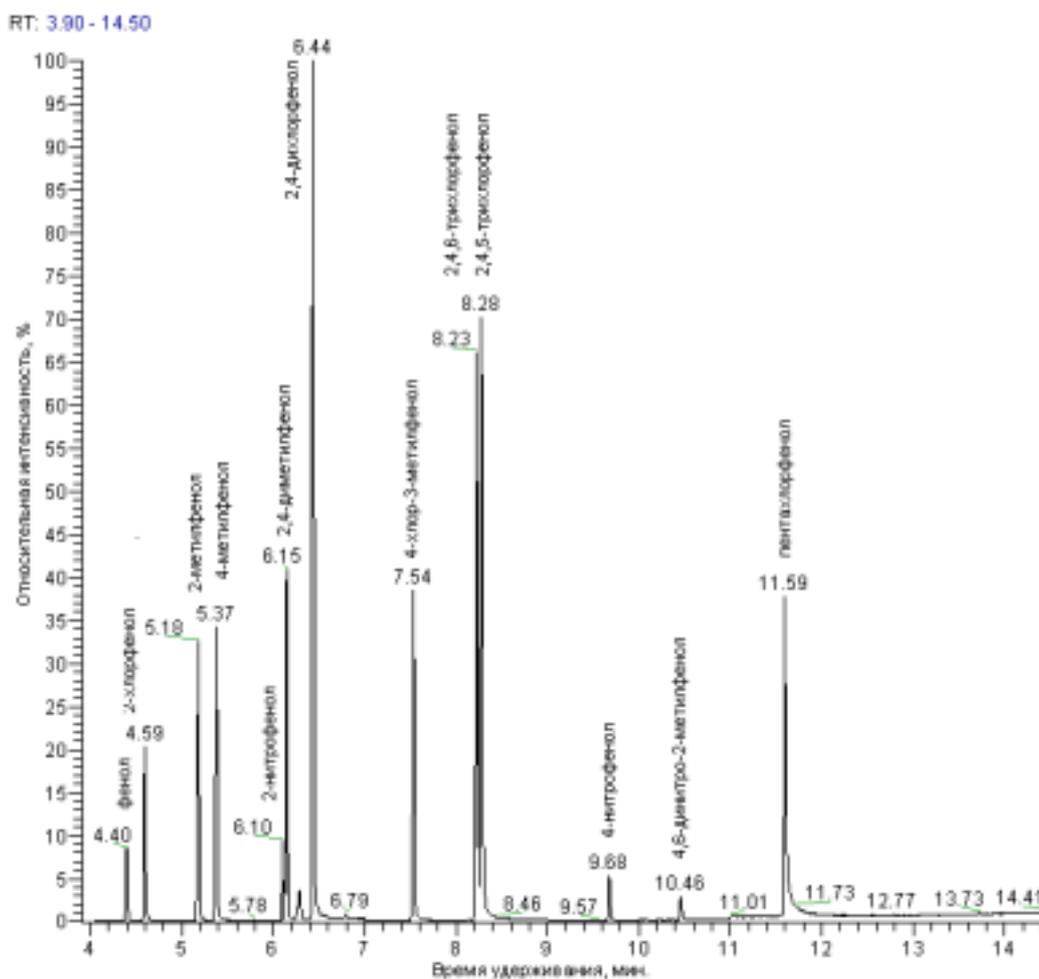
соединения, принадлежащие к числу наиболее опасных загрязнителей окружающей среды.

Экспериментальная часть

Исследование проводили с использованием хромато-масс-спектрометра фирмы «Finnigan» (модель «PolarisQ») с анализатором типа «ионная ловушка». В качестве смесей модельных соединений были использованы растворы следующих соединений: фенол, 2-хлорфенол, 2-метилфенол, 4-метилфенол, 2-нитрофенол, 2,4-диметилфенол, 2,4-дихлорфенол, 4-хлор-3-метилфенол, 2,4,6-трихлорфенол, 2,4,5-трихлорфенол, 4-нитрофенол, 4,6-динитро-2-метилфенол, пентахлорфенол, концентрация которых составляла 20 пг/мкл для каждого компонента. В качестве газа-носителя для хромато-масс-спектрометрического анализа использовали гелий. Разделение исследуемых смесей органических соединений проводили на капиллярной колонке (30 м×0,25 мм×0,25 мм) с фазой DB-5MS.

Хромато-масс-спектрометрический анализ проводили при следующих условиях: температура испарителя хроматографа 220°C; температура линии, соединяющей хроматограф с масс-спектрометром 300°C; температура источника ионов 250°C; начальная температура колонки 60°C (в течение 1 мин); температурная программа 15°C/мин до 300°C; конечная температура колонки 300°C (в течение 2 мин); время сканирования 0,42 с/скан; диапазон сканирования зависел от иона, выбранного в качестве родительского; катод включали через 4 мин после ввода пробы; объем пробы составлял 1 мкл; продолжительность соударений составляла 12 мс; время изоляции родительских ионов 15 мс; энергия столкновений 0,8 эВ; газ-мишень – гелий; режим возбуждения – резонансный; скорость сканирования 0,38 с/скан; энергия электронов 70 эВ; скорость потока газа-мишени 2,5 мл/мин.

Диапазон сканирования дочерних ионов последовательно варьировался в ходе анализа в зависимости от массы молекулярного иона. Ширина окна масс для



Хроматограмма по полному иону току дочерних ионов модельной смеси фенола и его производных, концентрация которых составляет 20 пг/мкл полученная с применением тандемной масс-спектрометрии

Идентификация фенола и его производных методом tandemной хромато-масс-спектрометрии с применением ранжирования массовых пиков дочерних ионов по интенсивности

| Заданное соединение | Ион, выбранный в качестве родительского* | Массовые пики в экспериментальном масс-спектре дочерних ионов, ранжированные в соответствии с их интенсивностью | Массовые пики в библиотечном масс-спектре NIST, ранжированные в соответствии с их интенсивностью (приводится число массовых пиков достаточное для однозначной идентификации) | Найденное соединение |
|--------------------------|--|---|--|--------------------------|
| Фенол | 94 | 94(100), 66(52,5), 65(32,4) | 94(100), 66(38,7), 65(26,6) | фенол |
| 2-Хлорфенол | 130 | 128(100), 64(42,0), 130(32,1) | 128(100), 64(52), 130(32,0) | 2-хлорфенол |
| 2-Метилфенол | 108 | 108(100), 107(92,5), 79(66,7), 77(63,3), 90(31) | 108(100), 107(91,9), 79(44,2), 77(42,2), 90(25,9) | 2-метилфенол |
| 4-Метилфенол | 108 | 107(100), 108(81,7), 77(57,7), 79(44,5), 90(10,6) | 107(100), 108(88,4), 77(21), 79(17,8), 90(8,5) | 4-метилфенол |
| 2-Нитрофенол | 139 | 139(100), 65(57,1), 63(50,7) | 139(100), 65(53,7), 63(47,6) | 2-нитрофенол |
| 2,4-Диметилфенол | 122 | 107(100), 122(91,2), 121(44,6), 77(36,4), 91(31,5) | 107(100), 122(75,0), 121(46,2), 77(34,4), 91(21,8) | 2,4-диметилфенол |
| 2,4-Дихлорфенол | 164 | 162(100), 63(76,9), 164(68,3) | 162(100), 63(74,6), 164(64,3) | 2,4-дихлорфенол |
| 4-Хлор-3-метилфенол | 142 | 107(100), 142(69,4), 77(51,1), 51(25,3), 144(22,7), 39(20,2) | 107(100), 142(81,4), 77(47,5), 51(27,7), 144(25,6), 39(19,3) | 4-хлор-3-метилфенол |
| 2,4,6-Трихлорфенол | 196 | 196(100), 198(98,4), 97(33,8), 132(31,5) | 196(100), 198(88,7), 97(67,5), 132(37,3) | 2,4,6-трихлорфенол |
| 2,4,5-Трихлорфенол | 196 | 196(100), 198(93,4), 97(47,0), 200(36,5) | 196(100), 198(89,1), 97(41,0), 200(30,9) | 2,4,5-трихлорфенол |
| 4-Нитрофенол | 139 | 65(100), 139(54,6) | 65(100), 139(91,4) | 4-нитрофенол |
| 4,6-Динитро-2-метилфенол | 198 | 198(100), 105(20,8), 51(19,2) | 198(100), 105(27,3), 51(26,2) | 4,6-динитро-2-метилфенол |
| Пентахлорфенол | 266 | 266(100), 268(68,7), 264(68,0), 165(27,2), 167(25,3), 270(21,2) | 266(100), 268(65,1), 264(63,9), 165(25,8), 167(22,5), 270(19,6) | пентахлорфенол |

* Ширина окна масс для выбора родительских ионов составляла от 3 до 10 а.е.м.

выбора родительских ионов составляла от 3 до 10 а.е.м.

Результаты и их обсуждение

Возможность регистрации масс-спектра дочерних ионов, близкого по составу ионов к масс-спектру, полученному электронной ионизацией, изучали для фенола и его производных. Соответствующая хроматограмма по полному иону току дочерних ионов смеси приведена на рисунке.

Для определения предела детектирования по масс-хроматограммам характеристичных дочерних ионов рассчитывали значения $S/N = 3$. В результате получены следующие пределы детектирования, г: 9×10^{-13} (фенол); 7×10^{-13} (2-хлорфенол); $1,2 \times 10^{-12}$ (2-метилфенол); $9,1 \times 10^{-13}$ (4-метилфенол); 3×10^{-12} (2-нитрофенол); 6×10^{-13} (2,4-диметилфенол); $2,4 \times 10^{-13}$ (2,4-дих-

лорфенол); $7,2 \times 10^{-13}$ (4-хлор-3-метилфенол); $6,2 \times 10^{-13}$ (2,4,6-трихлорфенол); $6,2 \times 10^{-13}$ (2,4,5-трихлорфенол); $1,3 \times 10^{-12}$ (4-нитрофенол); 8×10^{-12} (4,6-динитро-2-метилфенол); 3×10^{-1} (пентахлорфенол).

Как видно из полученных данных, применение tandemной масс-спектрометрии позволяет достичь пределов детектирования, сопоставимых с селективной регистрацией ионов. Данные по изучению возможности идентификации компонентов модельной смеси методом tandemной масс-спектрометрии в сочетании с газовой хроматографией и применением библиотечного поиска по масс-спектру, полученному при электронной ионизации, массовые пики которого ранжированы по их интенсивности, приведены в таблице.

Как видно из таблицы, массовые пики дочерних ионов идентичны массовым пикам масс-спектров библиотеки Национального института стандартов

США для одних и тех же веществ. При ранжировании массовых пиков дочерних ионов в соответствии с их интенсивностью в экспериментальном масс-спектре и сравнении их ранга с соответствующим библиотечным масс-спектром мы получаем однозначную идентификацию. В данном случае библиотека масс-спектров предлагает только одно соединение, в то время как при общепринятом подходе к библиотечному поиску предлагается целый список вероятных соединений с различными коэффициентами подобия. При этом для получения однозначной иден-

тификации нет необходимости ранжировать все массовые пики, присутствующие в масс-спектре дочерних ионов (в некоторых случаях достаточно нескольких массовых пиков). Таким образом, ранжирование массовых пиков дочерних ионов по их относительной интенсивности в масс-спектре и сравнение их ранга с библиотечными приводит к более достоверной идентификации. Кроме того, благодаря высокой чувствительности и селективности тандемной масс-спектрометрии возможна идентификация ультрамалых количеств фенола и его производных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Santos F.J., Galceran M.T. // J. Chromatogr. A. 2003. **1000**. N 1. P. 125.
2. Sun X.Y., Singh H., Millier B., Warren C.H., Aue W.A. // J. Chromatogr. A. 1994. **687**. N 2. P. 259.
3. Lee T.A., Headley L.M., Hardy J.K. // Anal. Chem. 1991. **63**. N 4. P. 357.
4. Johnson J.V., Yost R.A. // Anal. Chem. 1985. **57**. N 7. P. 758A.
5. McLafferty F.W. // Acc. Chem. Res. 1980. **13**. N 2. P. 33.
6. Cooks R.G., Glish G.L. // Chem. Eng. News. 1981. **59**. N 48. P. 40.
7. Kienhuis P.G.M., Geerdink R.B. // J. Chromatogr. A. 2002. **974**. N 1–2. P. 161.

Поступила в редакцию 16.09.04

GC/MS/MS IDENTIFICATION OF PHENOLS DERIVATIVES

E.D. Virus, I. A. Revelsky, A.I. Revelsky

(Division of Analytical Chemistry)

The application of GC–MS–MS for the identification of unknowns compounds has not yet been widely discussed. In same time, in MS/MS, selected ions can be fragmented and the results can be analyzed further, providing an unique and predictable pattern of fragmentation depending upon the compounds being analyzed. Because of this uniqueness, identification is certain and structural information can be obtained independently of the level of background. Our contribution is devoted to investigation of possibility of fast and reliable identification of phenol and its derivatives using GC/MS/MS coupled with classical library-search EI-spectra.