

PEGASUS® 4D
GCxGC TOFMS

LECO®
Всегда верный результат

LECO's Pegasus[®] 4D GCxGC-TOFMS



Передовая аналитическая система

Пионерская разработка - система двумерного хроматографического разделения GCxGC в стыковке с времяпролётным анализатором Pegasus TOFMS и программной оболочкой ChromaTOF[®] - обеспечивает исследователя четырьмя измерениями (4D) аналитического разделения для наиболее полного анализа образца.

- 1) Первое измерение хроматографического разделения
- 2) Второе измерение хроматографического разделения
- 3) Данные о масс-спектрах, полученные при помощи Pegasus TOFMS
- 4) Деконволюция пиков в процессе обработки данных программным обеспечением ChromaTOF



Анализ сложных образцов

Что такое GCxGC?

Двумерная газовая хроматография (GCxGC, “comprehensive”) - новейшая технология для комплексного анализа и характеристики сложных образцов. В отличие от последовательной двумерной хроматографии (GC-GC, “heart-cutting”), при которой небольшой информативный участок хроматограммы фокусируется и перенаправляется во вторую колонку для дополнительного разделения, техника GCxGC обеспечивает последовательные модуляции, во время которых часть элюента фокусируется в узкую зону и направляется во вторую колонку. Каждый такт модуляции обеспечивает вторичное разделение последовательных, всё новых порций элюента. Таким образом весь элюент подвергается вторичному хроматографированию, что значительно повышает качество разделения компонентов образца в течение всего времени анализа. При использовании техники “heart-cutting” такое разрешение достигается только для узкого, предварительно определенного диапазона. Для достижения такого же хроматографического разрешения, которое обеспечивает один анализ при использовании GCxGC, потребовалось бы порядка нескольких сотен индивидуальных анализов по технологии “heart-cutting”.

GCxGC добавляет “второе измерение” в хроматографическое разрешение. Это достигается использованием двух колонок с фазами различной селективности (например, полярной и неполярной) во время одного и того же анализа.

Ключевым узлом, обеспечивающим хроматографическое разрешение в GCxGC, является температурный модулятор LECO. Данный узел расположен между двумя колонками и представляет систему четырех воздушных форсунок, создающих две независимые, охлаждаемые жидким азотом улавливающие зоны. Модулятор обеспечивает фокусирование порций, на которые делится весь элюат, перед введением их во вторую колонку. Вторая колонка помещается в дополнительный термостат для оптимизации вторичного хроматографического разделения.

Схема прибора GCxGC-TOFMS

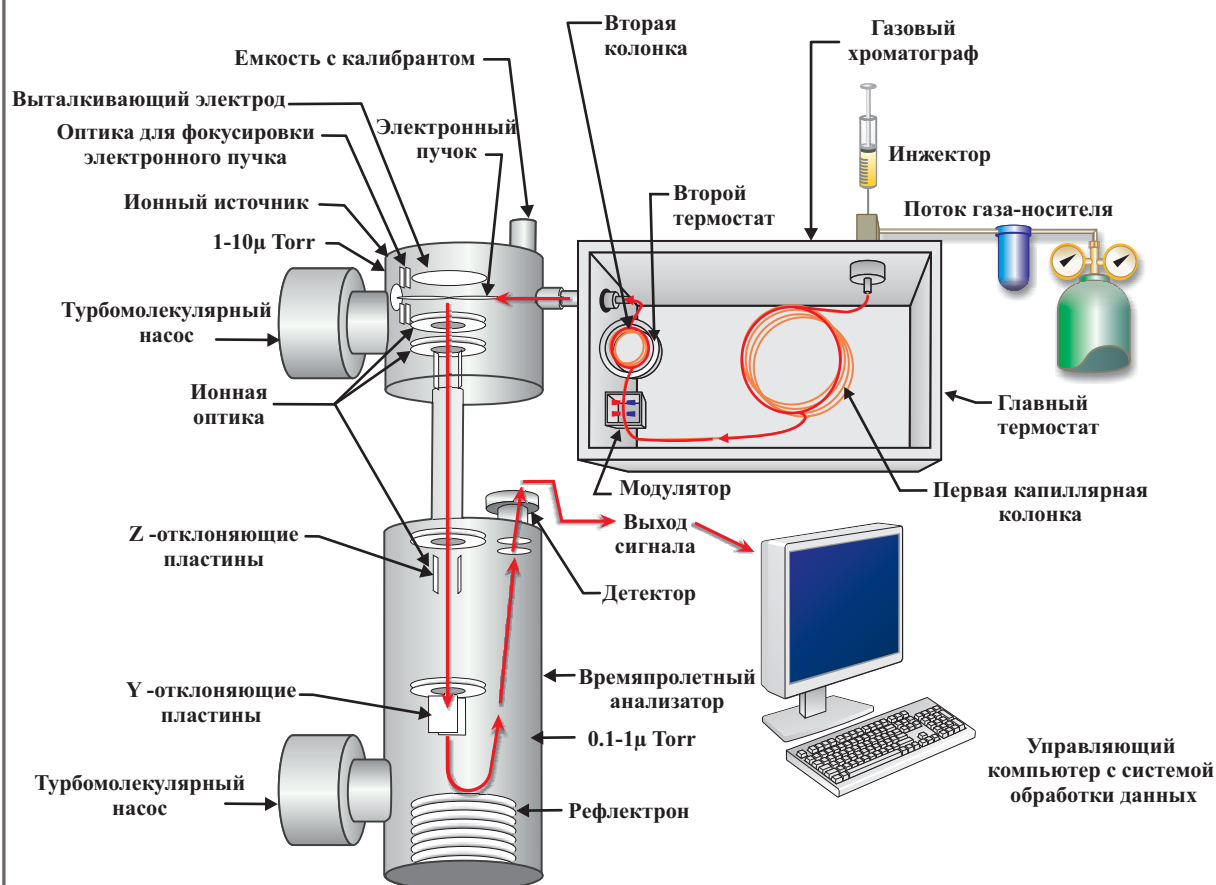


Рисунок 1. Модулятор установлен внутри главного термостата. Контроль за автосамплером, газовым хроматографом, модулятором и времяпролетным анализатором интегрирован в единой программной оболочке LECO's ChromaTOF®.

Анализ сложных образцов

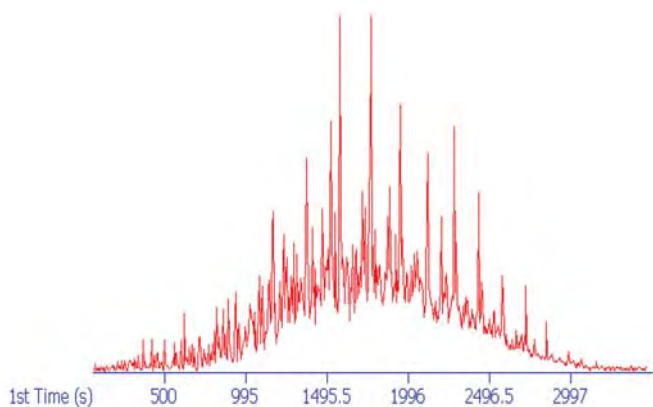


Рис. 2. Традиционный ГХ-МС анализ бензина (обнаружено 678 компонентов).

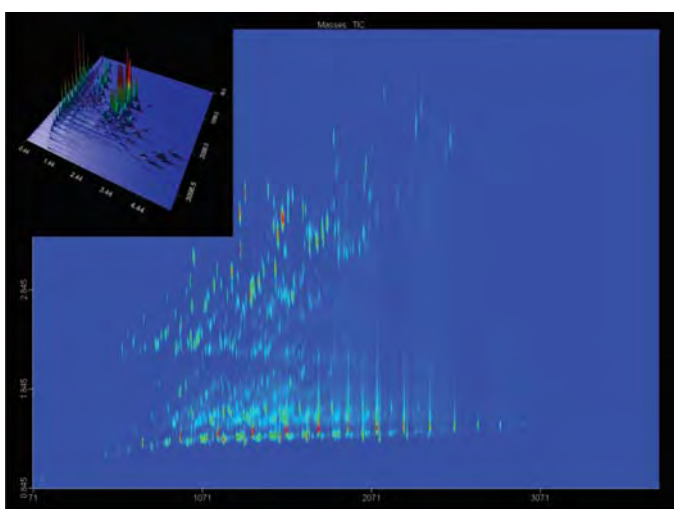


Рис. 3. GCxGC-TOFMS анализ бензина (обнаружено 1246 компонентов).

Преимущества техники GCxGC

Анализ сложных многокомпонентных систем (таких, как образцы нефтепродуктов, рис.2) требует высокого хроматографического разрешения, значительно превосходящего возможности традиционных ГХ-МС систем.

LECO предлагает новое решение задачи анализа сложных образцов при помощи системы Pegasus 4D - непревзойденного масс-детектора для двумерной газовой хроматографии ("Comprehensive" GCxGC). Уникальные возможности ГХ-разделения систем Pegasus 4D и преимущества системы обработки данных ChromaTOF позволяют каждой лаборатории проводить качественный и количественный анализ даже самых сложных образцов.

На рис. 2 и 3 представлены результаты анализа образца бензина методами GC-TOFMS и GCxGC-TOFMS. Рис. 2 является яркой иллюстрацией сложности образца. Точный анализ такого образца может показаться невозможным без повышенной разрешающей способности, характерной для системы Pegasus 4D, в частности:

- Скорость сбора данных - до 500 спектров в секунду в полном диапазоне масс (500 Гц). Pegasus - единственный МС-детектор, совместимый с системой двумерной ГХ ("Comprehensive" GCxGC)
- Криофокусировка элюата перед введением его во вторую колонку обеспечивает 10-кратное увеличение чувствительности при обнаружении аналита
- **True Signal Deconvolution™** — система разделения накладывающихся пиков (деконволюции) LECO, не превзойденная ни одним мировым производителем масс-спектрометров по эффективности и испытанности
- Система автоматического нахождения пиков
- Широкий динамический диапазон (линейность - до 4 порядков)
- Не требующий очистки ионный источник
- Эффективный четырехфорсуночный двухступенчатый термомодулятор
- Дополнительный термостат для более высокой селективности

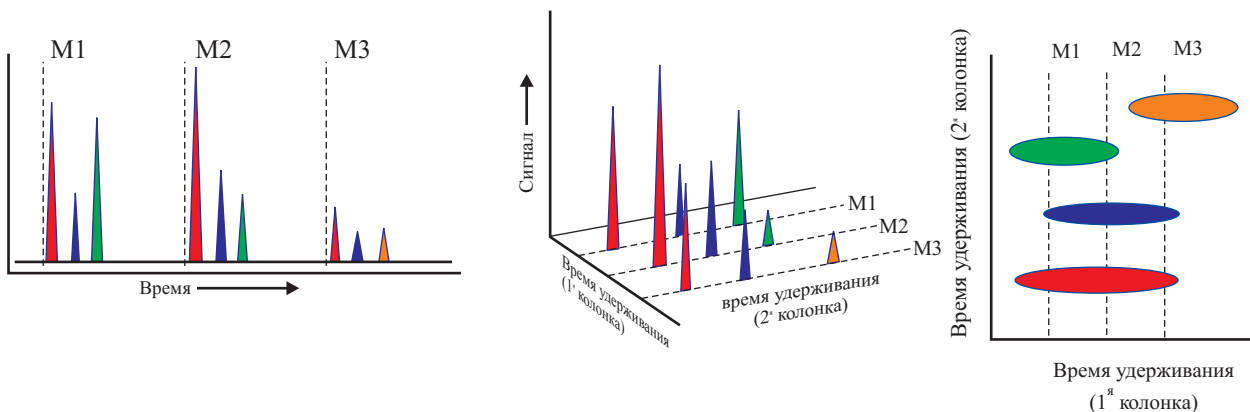


Рис. 4. Схема представления двумерной хроматограммы GCxGC в плоскости. В модуляторе происходит непрерывное формирование небольших порций элюата с компонентами, выходящими из первой колонки. Эти порции подвергаются криофокусировке с последующим введением во вторую колонку. В результате каждой модуляции происходит "ортогональное" разделение компонентов во второй колонке. Непрерывно регистрируемые TOFMS масс-спектры элюируемых из второй колонки компонентов автоматически преобразуются программным обеспечением ChromaTOF в двумерную хроматограмму GCxGC в плоскостном или трехмерном представлении.

Возможности времяпролетной масс-спектрометрии

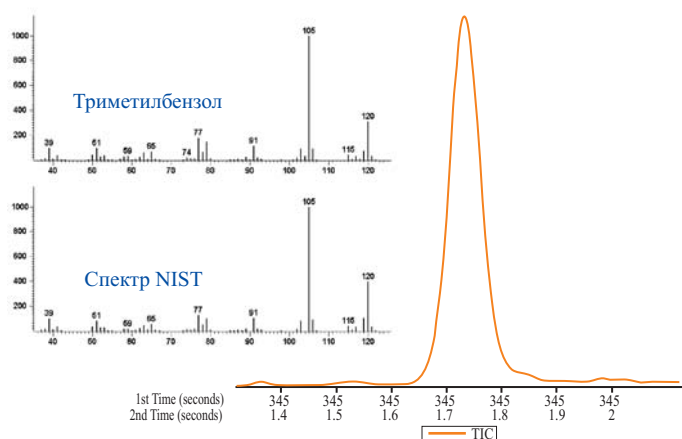


Рис. 5. GCxGC-пик триметилбензола шириной 150 мс легко детектируется, а соответствующий масс-спектр идентифицируется библиотекой при скорости сбора данных 200 сп/с.

Анализатор TOF — необходимый элемент систем GCxGC-MS

В процессе криофокусировки элюируемых аналитов в модуляторе отделяются малые порции элюата, перенаправляемые во вторую колонку. За время каждой модуляции происходит разделение компонентов предыдущей сфокусированной порции элюата во второй колонке. Время модуляции и общего времени записи ортогональной хроматограммы очень мало, что приводит к сужению ГХ-пиков до ширины 50-200 мс (рис. 5). Генерация столь узких пиков требует от системы регистрации скорости сбора данных не менее 100 Гц для адекватного отображения формы пика.

Только анализатор Pegasus TOFMS, с непрерывной записью масс-спектров в полном диапазоне масс со скоростью до 500 Гц, обеспечивает плотность МС-данных, соответствующую требованиям GCxGC-разделения. Качество спектров, регистрируемых Pegasus TOFMS даже при столь высоких скоростях, наглядно продемонстрировано на рис. 5.

Преимущества TOFMS для качественного анализа

Возможности Pegasus TOFMS можно продемонстрировать также преимуществами для качественного анализа, обеспечиваемыми системой GCxGC. Природа фазы ортогонального хроматографического разделения в GCxGC обуславливает появление отдельных совокупностей аналитов, сгруппированных по их специфическим химическим характеристикам, на месте сложных, неразделенных GC-пиков (рис. 6). Зная эту химическую характеристику (например, полярность), можно добиться более точной идентификации каждого аналита, зарегистрированного Pegasus TOFMS.

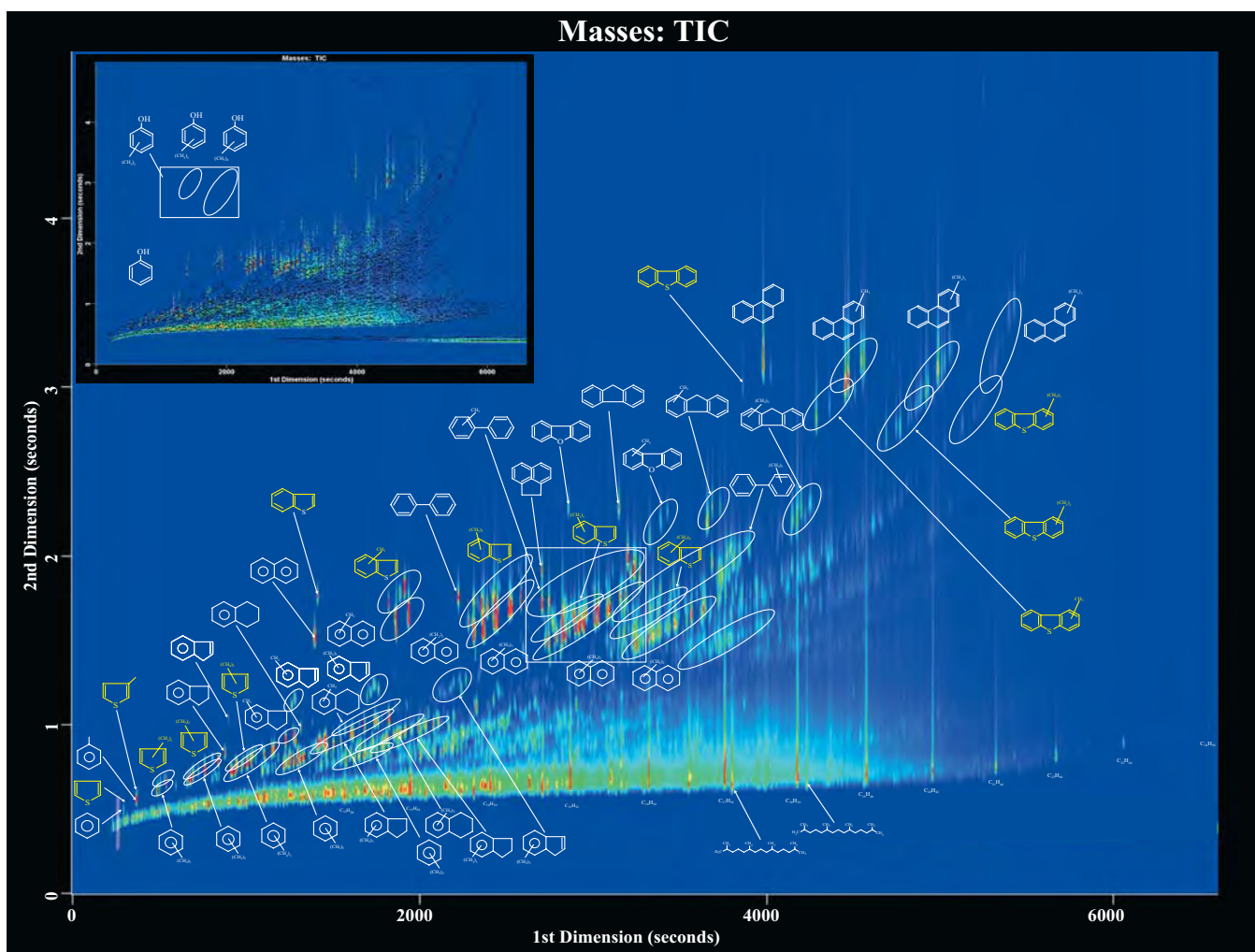


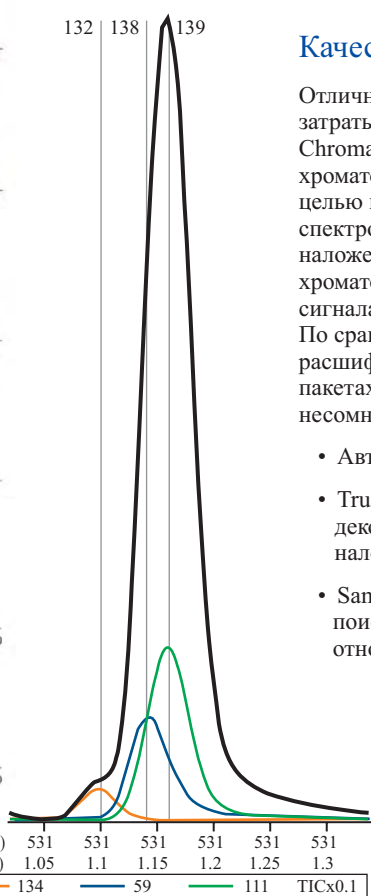
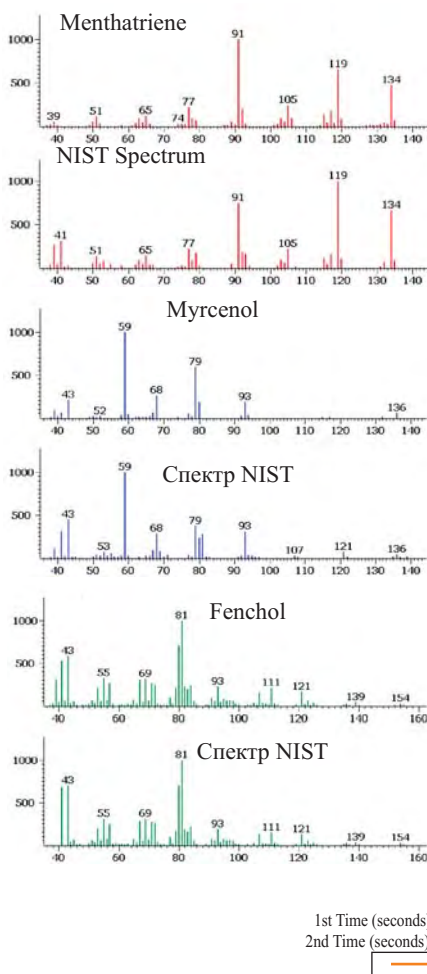
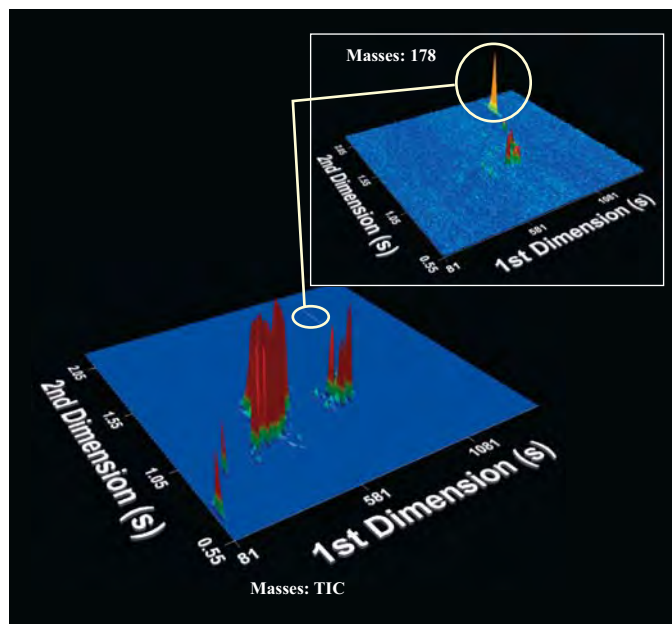
Рис. 6. Анализ сложного образца дизельного топлива значительно упрощается при рассмотрении структурированной хроматограммы GCxGC, представленной группами аналитов, принадлежащих к разным классам. Знание химического класса и масс-спектр, полученный при помощи TOFMS, позволяют провести более точную идентификацию конкретного аналита.

Программное обеспечение ChromaTOF®

ChromaTOF—автоматическая обработка данных GCxGC-TOFMS

Помимо полностью интегрированной в одном компьютере системы управления, программное обеспечение LECO включает уникальный пакет ChromaTOF, проводящий полностью автоматическую обработку данных анализа GCxGC-TOFMS. Легко составляемый метод обработки данных (Data Processing Method) позволяет получить полную характеристику образца, включая качественный анализ всего образца и количественную оценку определенных, интересующих оператора, аналитов.

Рис. 7. На трехмерном изображении хроматограммы GCxGC масла лайма, построенной по полному ионному току (TIC), невозможно увидеть пик в выделенной белым кружком области. Однако, перестроенная по пику с m/z 178 хроматограмма свидетельствует о присутствии следовых количеств вещества в этой области. Таким образом, чтобы определить Цитрапен, вам пришлось бы “заглянуть” под базовую линию, и только ChromaTOF способен сделать это вместо вас автоматически.



Качественный анализ образца

Отличный программный пакет значительно снижает затраты времени на расшифровку образца. ChromaTOF автоматически находит пики вдоль всей хроматограммы и проводит их деконволюцию с целью получения очищенных от наложений масс-спектров. При этом детектируются как пики, скрытые наложением фоновых компонентов ТИС-хроматограммы, так и пики, перекрываемые сигналами других аналитов близкой концентрации. По сравнению с необходимостью ручной расшифровки ГХ-МС данных в других программных пакетах, описанные функции ChromaTOF являются несомненными преимуществами.

- Автоматическое нахождение пиков
- True Signal Deconvolution™ - процедура деконволюции пиков и получение очищенных от наложений масс-спектров
- Sample Compare - функция автоматического поиска различий неизвестных образцов по отношению к известному “реперному” образцу

Рис. 8. Автоматическое нахождение пиков трех совместно элюируемых компонентов на 0.3-секундном интервале хроматограммы по второму измерению (2-я колонка).

Программное обеспечение ChromaTOF®

Автоматический количественный GCxGC-анализ

Программное обеспечение ChromaTOF компании LECO обеспечивает полностью автоматический количественный анализ на базе полученных GCxGC-TOFMS данных.

- Неограниченное количество калибровочных точек
- Неограниченное число внутренних стандартов
- Калибровочные кривые разных порядков
- Весовые коэффициенты для отдельных точек
- Расширенный диапазон калибровок
- Использование индексов удерживания
- Множество встроенных функций для различного представления полученных результатов

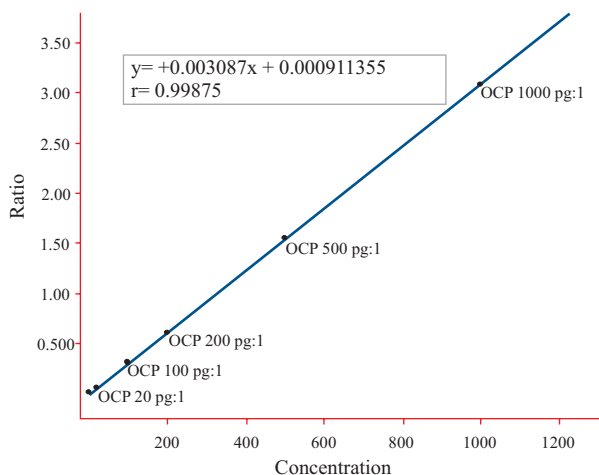


Рис. 9. калибровочный график 4,4'-DDE в диапазоне от 0.2 пг/мкл до 1000 пг/мкл.

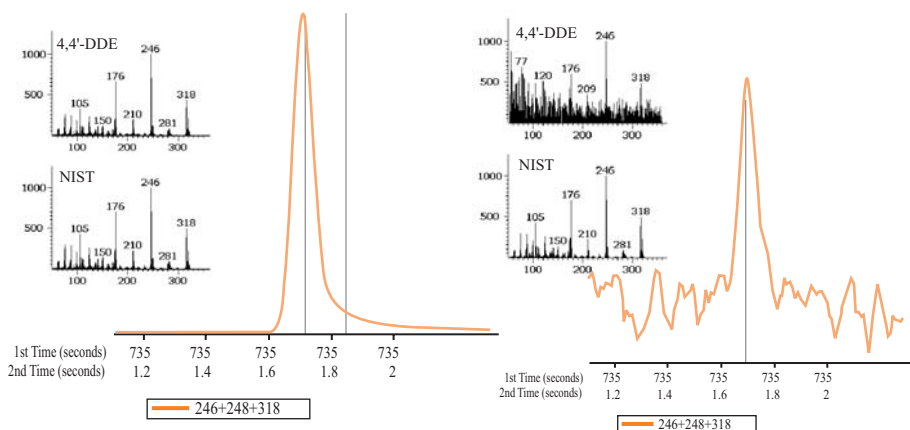


Рис. 10. Стандарты 4,4'-DDE: 1000 пг (слева) и 0.2 пг (справа).

Калибровка

На рис. 9 приведена GCxGC-TOFMS калибровочная кривая продукта деградации хлороорганического пестицида - 4,4'-DDE. Диапазон калибровки - от 0.2 пг до 1000 пг в заколе, что соответствует требованиям пределов обнаружения пестицидов в пищевых продуктах. Масс-хроматограммы по иону с m/z 246 для нижнего и верхнего диапазонов калибровки, а также масс-спектры стандартных растворов 0.2 пг/мкл и 1000 пг/мл 4,4'-DDE приведены на рис.10.

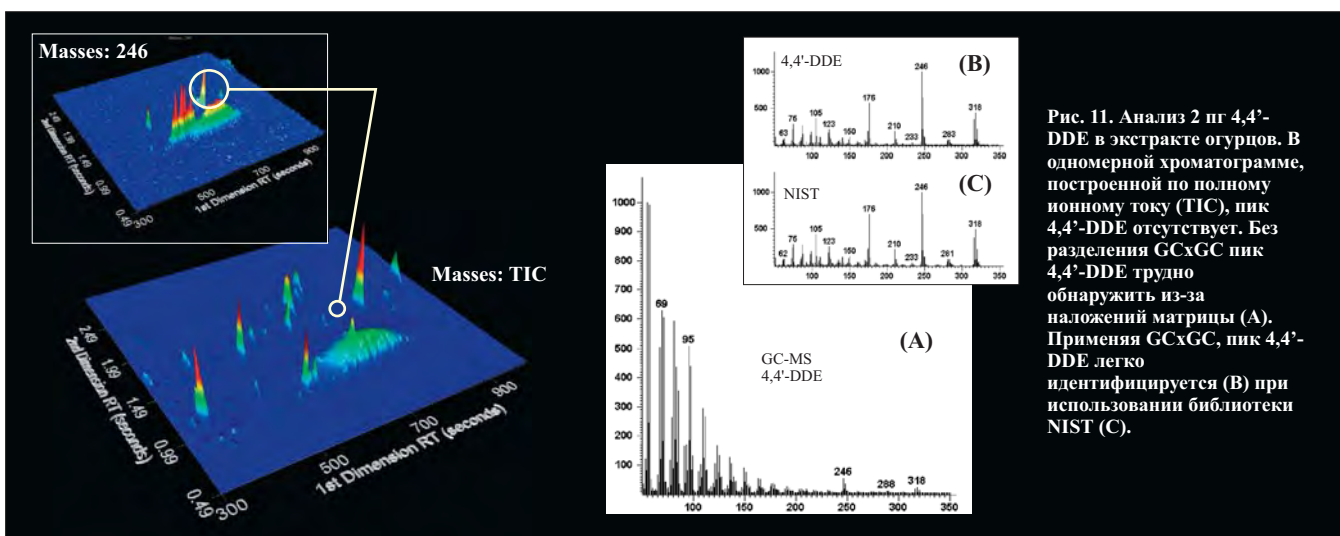


Рис. 11. Анализ 2 пг 4,4'-DDE в экстракте огурцов. В одномерной хроматограмме, построенной по полному ионному току (TIC), пик 4,4'-DDE отсутствует. Без разделения GCxGC пик 4,4'-DDE трудно обнаружить из-за наложения матрицы (А). Применяя GCxGC, пик 4,4'-DDE легко идентифицируется (В) при использовании библиотеки NIST (С).

Количественный анализ образцов

Количественный обсчет следовых количеств определяемого вещества зачастую затруднен значительным перекрытием пика аналита компонентами матрицы. На рис.11 матрица, содержащаяся в огуречном экстракте, отображена в трехмерном изображении GCxGC-хроматограммы. Дополнительная разделяющая способность GCxGC смещает пик 4,4'-DDE, отделяя его от матрицы во втором измерении, что обеспечивает легкую идентификацию аналита и корректный количественный обсчет.

Программное обеспечение ChromaTOF®

Лидирующие позиции в эффективной обработке данных GCxGC

Пионерские разработки LECO в создании систем обработки данных анализа GCxGC привели к возникновению наиболее совершенного среди существующих программного пакета. Теперь можно будет легко анализировать даже самые непростые образцы, что приведет к улучшенной идентификации компонентов и увеличению производительности Вашей лаборатории.

- Определяемые пользователем классификации (classifications)—группировка пиков, основанная на сближении пиков в плоскости хроматограммы
- Bubble plots—изображение интенсивностей пиков “шариками”
- Mass Spectral Scripts (программирование visual basic) - для совершенствования в получении масс-спектральных данных
- Форма отчетов, определяемая пользователем
- Функция сравнения образцов
- Встроенные расширенные таблицы для совершенствования процесса получения данных
- Экспорт данных для вторичной компьютерной обработки

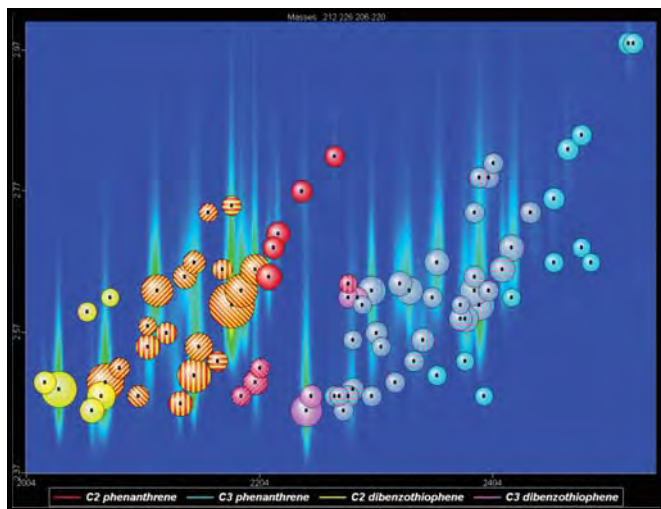


Рис. 12. Bubble Plots - наглядное представление для легкой оценки разницы в интенсивности и принадлежности к классу (classifications).

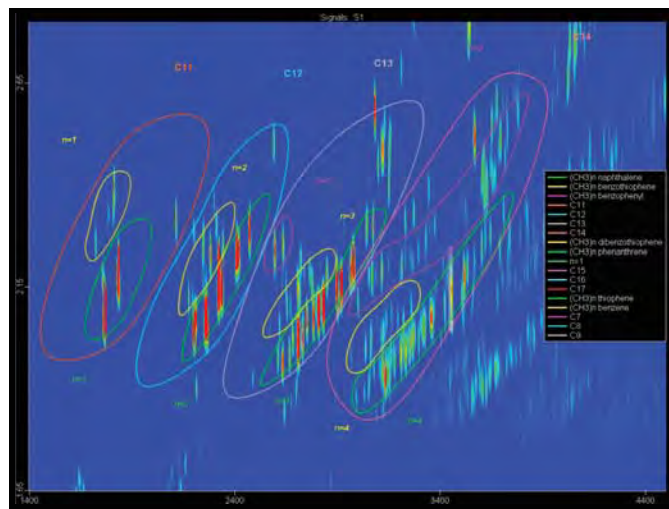


Рис. 13. Определенные пользователем классификации отображают области, соответствующие как серосодержащим, так и не содержащим серу компонентам в данном сложном образце топлива.

Peak #	Name	R.T. (s)	Classifications	UniqueMass	Area	Area %
376	Benzene, 2-buteryl-	5140, 1.170	C4 Benzene	117	1538995	2.3140
386	Benzene, 2-buteryl-	5190, 1.200	C4 Benzene	89	322884	0.48549
400	Benzene, 1-methyl-3-(1-methylethyl)-	5240, 1.140	C4 Benzene	119	1008683	1.5167
441	Benzene, 2-ethyl-1,4-dimethyl-	5370, 1.170	C4 Benzene	119	2227039	3.3486
635	Naphthalene	6040, 2.060	Naphthalene	128	3039449	4.5704
1036	Naphthalene, 1-methyl-	7010, 1.930	C1 Naphthalene	115	2319808	3.4504
1108	Naphthalene, 1-methyl-	7140, 2.010	C1 Naphthalene	142	2113343	3.1504
1417	Biphenyl	7650, 2.070	Biphenyl	154	1253861	1.8504
1519	Naphthalene, 1-ethyl-	7800, 1.820	C2 Naphthalene	141	1376714	2.0304
1536	1,1'-Biphenyl, 4-methyl-	7820, 1.690	C1 Biphenyl	168	314007	0.4604
1585	Naphthalene, 2,6-dimethyl-	7890, 1.840	C2 Naphthalene	156	1109035	1.6304
1795	Naphthalene, 1,3-dimethyl-	8160, 1.970	C2 Naphthalene	141	735212	1.0804
1872	Naphthalene, 1-ethyl-	8270, 2.020	C2 Naphthalene	156	250039	0.3604
1892	Naphthalene, 2-(1-methylethyl)-	8290, 1.700	C3 Naphthalene	155	94854	0.1304
2008	1,1'-Biphenyl, 4-methyl-	8450, 1.980	C1 Biphenyl	168	1312337	1.9304
2031	Benzene, 1,1'-ethyldienebis-	8480, 1.780	C3 Naphthalene	167	12686	0.1804
2041	Naphthalene, 1-propyl-	8490, 1.740	C3 Naphthalene	141	194757	0.2804
2066	1,1'-Biphenyl, 4-methyl-	8520, 1.990	C1 Biphenyl	168	509795	0.7404
2092	1(2H)-Naphthalenone, 3,4-dihydro-	8550, 1.990	C1 Biphenyl	90	36484	0.0504
2120	Naphthalene, 1,4,5-trimethyl-	8580, 1.750	C3 Naphthalene	155	142313	0.2004
2130	Naphthalene, 1,4,5-trimethyl-	8600, 1.780	C3 Naphthalene	155	129745	0.1804
2164	Naphthalene, 1,4,5-trimethyl-	8650, 1.750	C3 Naphthalene	155	986836	1.4404
2183	Naphthalene, 1,4,5-trimethyl-	8680, 1.790	C3 Naphthalene	170	140984	0.2004
2184	1-Isopropyl-naphthalene	8680, 1.960	C1 Biphenyl	153	39085	0.0504
2217	Naphthalene, 1,4,5-trimethyl-	8720, 1.820	C3 Naphthalene	155	225433	0.3304

Peak Table (1)

Font: Columns | User Fields | Concerns | Filters | Sort

Link filter and concern changes between views.

Display the following Types in the Peak Table

Quantified

Match

Out Of Tolerance

Unknown / Contaminant

Not Found

Group:

Classification: Naphthalene.C1 Naphthalene.C2 Naphthalene.C3

Display Summary Quantifications

Expand Semi Quantifications

Display Second Dimension Peaks

Display Problem Peaks

Display Total Row

OK Cancel Apply Help

Рис. 14. Классификации веществ могут быть изображены также и в табличном виде, что обеспечивает ускоренную идентификацию и облегчает сортировку компонентов.

LECO Corporation

3000 Lakeview Avenue • St. Joseph, MI 49085 • Phone: 800-292-6141 • Fax: 269-982-8977 info@leco.com • www.leco.com • ISO-9001:2000 • No. FM 24045 • LECO is a registered trademark of LECO Corporation.



Официальное представительство корпорации LECO в Украине - Частное Предприятие “ЛЕКО УКРАИНА”
г. Киев, ул. Полевая, 24д, офис 117. тел./факс: +38 (044) 494-17-20/21 info_ua@leco.com
www.ua.leco-europe.com

© 2007 LECO Corporation