

УДК 543.54/543.51

Сергій Ольшевський, Єва Засць, Віолета Демченко

Лабораторія аналітичної хімії та моніторингу токсичних речовин, ДУ Інститут медицини праці імені Ю.І. Кундієва НАМН України

ВИКОРИСТАННЯ ГАЗОВОЇ ХРОМАТО-МАС-СПЕКТРОМЕТРІЇ ЯК ДОДАТКОВОГО СПОСОБУ ІДЕНТИФІКАЦІЇ ДИМЕТОМОРФУ

Serge Olszewski, Yeva Zajets, Violetta Demchenko

USING OF GAS CHROMATOGRAPHIC MASS SPECTROMETRY AS AN ADDITIONAL METHOD OF IDENTIFICATION OF DIMETHOMORPH

Вступ.

В зв'язку з необхідністю контролю за розповсюдження стійких органічних забруднювачів, особливо нових, які поки не регламентовані списком Стокгольмської конвенції, актуальною є задача ідентифікації молекул невідомих речовин. Стандартні методики хімічного аналізу, як правило, ґрунтуються на порівнянні фізико-хімічних характеристик цільових молекул з еталонними характеристиками відповідних аналітичних стандартів. Проте потреби сільськогосподарського використання нових пестицидів, гербіцидів, фунгіцидів, диктують розробку нових сполук, аналіз яких може бути здійснений лише у препаративній формі. Для зазначених випадків надійність методики їх ідентифікації має бути забезпечена одночасним використанням декількох незалежних способів. Зокрема газова хромато-мас-спектрометрія дає можливість незалежної ідентифікації як за часом утримання відповідної речовини в хроматографічній колонці так і за структурою мас-спектра.

Постановка задачі.

Задача додаткової ідентифікації молекул методами газової хромато-мас-спектрометрії полягає в застосуванні статистичних методів для порівняння структури зареєстрованого мас-спектру молекул аналіту з еталонним мас-спектром, що міститься в базі даних NIST. Застосування такого методу порівняння для мас-спектрів препаративної форми, як правило, ускладнене спотворенням цільового мас-спектру наявністю сторонніх іонів внаслідок неповного розділення речовин в колонці і за рахунок збільшення паразитного фону. Подолання цих ускладнень може бути здійснене шляхом використання математичних методів штучного інтелекту для декомпозиції змішаного мас-спектра з подальшим виділення цільового паттерну на тлі паразитних компонентів.

Запропонований підхід.

Для декомпозиції змішаних мас-спектрів пропонується нейронна мережа основана на моделі оптимальної лінійно-асоціативної пам'яті (OLAM). OLAM базується на простому матричному асоціативному режимі [1,2] і корисна в ситуаціях, коли вхід складається з лінійної комбінації відомих шаблонів (наприклад, мас-спектрів суміші речовин). Завдяки лінійним функціям активації, тренінг такої мережі є процес ортогоналізації прямокутної матриці, кожен стовпець якої є еталонний мас-спектр з бази даних NIST. Фактично така ортогоналізація здійснює проєкцію кожного мас-спектру з навчального набору еталонів на окрему, унікальну ортогональну вісь у вихідному просторі. Обираючи за еталонні мас-спектри зразки з бази даних NIST взаємна кореляція яких з експериментальним спектром перевищує значення 0.3, будують прямокутну матрицю паттернів, за допомогою яких здійснюється OLAM-декомпозиція експериментального мас-спектра на компоненти.

Основний матеріал.

Реєстрацію мас-спектрометрів здійснювали в режимі іонізації молекул електронним ударом з енергією електронів 70 eV з використанням моди EI+. Час сканування становив 0.2 сек. з паузою між скануваннями 0.01сек. Кількість сканувань на один усереднений мас-спектр складала 10^6 . Іони досліджуваних молекул фіксували в діапазоні мас $45 \div 450$ m/z. Залишковий тиск в камері іонізації становив $\sim 8.6 \times 10^{-6}$. Температура джерела іонів становила 300 °С. Температура вводу аналізу становила 280 °С. Розділення компонентів здійснювали за допомогою стандартної хроматографічної капілярної колонки від PerkinElmer з активною фазою «Elite-5MS». Діаметр колонки становив 250 μ m та довжина – 30 м. За газ-носій використовували гелій, потік якого становив 20 мл/хв. Для реєстрації компонентів досліджуваних препаратів застосовували хроматографічний метод (GC–метод) «QuEChERS» [3]. Його температурний режим: початкову температуру в 80 °С утримували протягом 1 хв., із швидкістю 20 °С /хв. піднімали до 130 °С, із швидкістю 5 °С /хв.підвищували до 240 °С, яку утримували сталою 4.5 хв. після чого із швидкістю 20 °С /хв. піднімали до 280 °С, яку утримували сталою протягом 3 хв. Діметаморф на хроматограмі (рис.1.) має вигляд окремого поодинокого піку з часом утримання в колонці 18.13 хв.

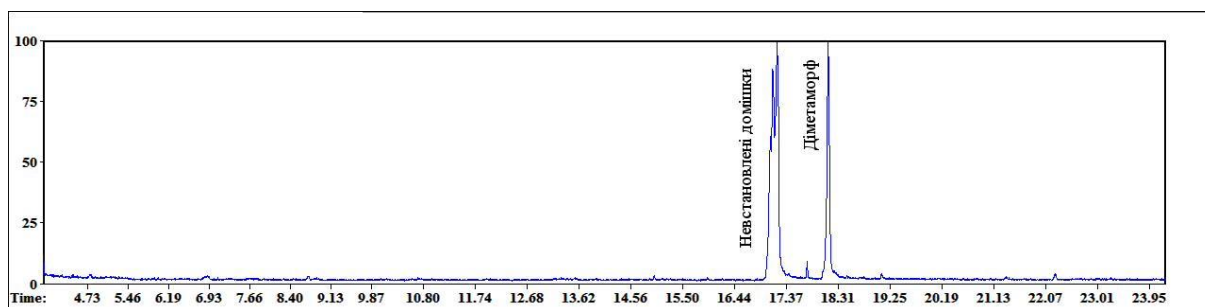


Рис. 1. Хроматограма препарату діметаморфу

Однак, внаслідок наявності домішкових іонів сторонніх речовин, його ідентифікація за мас-спектром методами NIST2008 давала 60% достовірності. Окрім діметаморфу експериментальний мас-спектр із достовірністю 34% був ідентифікований як 4-Chloro-2',4'-dimethoxychalcone. Достовірність гіпотез щодо відповідності експериментального мас-спектру іншим речовинам не перевищувала 2%. Отриманий, внаслідок OLAM–декомпозиції, компонент змішаного мас-спектру з ваговим коефіцієнтом 0,79 не містив паразитного іона з зарядовою масою 194 і, з достовірністю 93%, корелював з еталонним мас-спектром діметаморфу.

Висновки.

В результаті використання нейронної мережі, оснований на OLAM–моделі, для декомпозиції змішаних мас-спектрів вдалось підвищити достовірність ідентифікації діметаморфу в препаративній формі аналіту до 93%.

ЛІТЕРАТУРА

1. T. Kohonen, «Correlation matrix memories» IEEE Transactions on Computers, vol. C. – 21, pp. 353, 1972.
2. T. Kohonen, Self Organization and Associative Memory, third ed., New York: Springer-Verlag, 1989.
3. EN 15662 Version 2.2, Date: 2008-04, Foods of plant origin - Determination of pesticide residues using GC-MS and/or LC-MS/MS following acetonitrile extraction/partitioning and cleanup by dispersive SPE - QuEChERS-method.