

APARATURA

BADAWCZA I DYDAKTYCZNA

Mobilne chromatografy gazowe łączone ze spektrometrami ruchliwości jonów do zastosowań w analizie zanieczyszczeń środowiska

MICHAŁ GRABKA, EDYTA BUDZYŃSKA, ZYGFRYD WITKIEWICZ, JAROSŁAW PUTON,
KRZYSZTOF JASEK

WOJSKOWA AKADEMIA TECHNICZNA IM. JAROSŁAWA DĄBROWSKIEGO W WARSZAWIE

Słowa kluczowe: spektrometria ruchliwości jonów, chromatografia gazowa, GC-IMS, analityczne techniki łączone

STRESZCZENIE:

W ostatnich latach w analizie zanieczyszczeń środowiska obserwuje się silną tendencję do prowadzenia analiz w miejscu występowania analitów (on-site). Podejście takie minimalizuje problemy przechowywania i transportu próbek z miejsca ich pobrania do laboratorium stacjonarnego, jak również skraca czas od pobrania próbki do uzyskania wyniku analizy. Obecnie do prowadzenia analiz polowych stosowane są między innymi mobilne urządzenia będące połączeniem chromatografu gazowego ze spektrometrem ruchliwości jonów (ang. Gas Chromatography – Ion Mobility Spectrometry – GC-IMS). Zalety techniki GC-IMS i możliwość jej potencjalnego wykorzystania w urządzeniach przenośnych dostrzeżono już w latach 70. XX wieku. W praktyce połączenie chromatografu gazowego ze spektrometrem IMS narażało wiele problemów technicznych. Dopiero wprowadzenie licznych rozwiązań konstrukcyjnych dedykowanych dla GC-IMS oraz miniaturyzacja chromatografów gazowych i spektrometrów ruchliwości jonów, o względnie prostej budowie i małym zużyciu energii, umożliwiły konstrukcję hybrydowych przyrządów przenośnych. Kompaktowe urządzenia są wykorzystywane w miejscach, w których przyrządy stacjonarne nie mają zastosowania, np. w polowych analizach zanieczyszczeń środowiska, sygnalizatorach skażeń bojowymi środkami trującymi czy w sondach kosmicznych. W dziedzinie analitycznych urządzeń przenośnych przyrządy GC-IMS stanowią alternatywę dla urządzeń GC-MS, przewyższając je pod względem mobilności, prostoty konstrukcji oraz niektórych właściwości analitycznych (np. bardzo dobrej wykrywalności). Urządzenia tego typu charakteryzują się jednak niższą selektywnością niż przyrządy GC-MS.

W pracy zawarto opis rozwoju mobilnych urządzeń GC-IMS od koncepcji poprzez pierwsze konstrukcje aż do obecnie dostępnych rozwiązań.

Portable gas chromatographs joint with ion mobility spectrometers for analysis of environmental pollutants

Key words: ion mobility spectrometry, gas chromatography, GC-IMS, analytical hyphenated techniques.

ABSTRACT:

In the chemical analysis of environmental pollutions there is a strong tendency to perform fast on-site analysis using portable devices. This approach minimizes the problem of sample storage and transport from the place of collection to the stationary laboratory as well as reduces sampling-to-result time. Recently on-site analysis are often performed using mobile devices which are a combination of a gas chromatograph and ion mobility spectrometer (GC-IMS). Advantages of GC-IMS technique and its suitability for application as portable devices has already been noticed in the seventies of the twentieth century. As the first attempts have shown, the combination of a gas chromatograph and IMS detector in one device posed numerous technical issues. The gradual introduction of dedicated design solution and miniaturization of gas chromatographs and ion mobility spectrometers, allowed the construction of portable devices based on the joint technique. Compact devices are used in places where stationary instruments do not fit, e.g.: on-site analysis of environmental pollutions, portable CWA detectors or space probes. In the field of mobile analytical devices GC-IMS technique constitutes an alternative to GC-MS. GC-IMS devices exceeds GC-MS instruments in terms of mobility, simplicity, and some certain analytical characteristics (e.g. significantly lower detection limits). However device based on GC-IMS technique have a much lower selectivity than GC-MS instruments.

This study presents an overview of the development of mobile GC-IMS devices from conception through the first constructions to currently available solutions in this domain.

1. WSTĘP

Prowadzenie analiz chemicznych w miejscu występowania analitu (on-site) stanowi jeden z kierunków rozwoju analityki zanieczyszczeń środowiska. Rozwiązanie takie z założenia eliminuje problem transportu i przechowywania próbek, co jest bardzo ważne w przypadku próbek zawierających śladowe ilości analitu, które podczas procesu przechowywania i transportu mogą zostać częściowo utracone bądź zanieczyszczone. Ponadto analiza substancji chemicznych w miejscach ich występowania pozwala na znaczne skrócenie czasu od pobrania próbki do otrzymania wyniku analizy. Jest to szczególnie istotne w przypadku skażeń toksycznymi środkami przemysłowymi lub chemicznymi bojowymi środkami trującymi, które mogą powstać podczas działań wojennych, aktów terroru oraz awarii.

Analizy w miejscu występowania analitu prowadzone są między innymi za pomocą mobilnych chromatografów gazowych. W ostatnich latach coraz szerzej stosowane są mobilne urządzenia będące połączeniem chromatografu gazowego ze spektrometrem ruchliwości jonów (ang. Gas

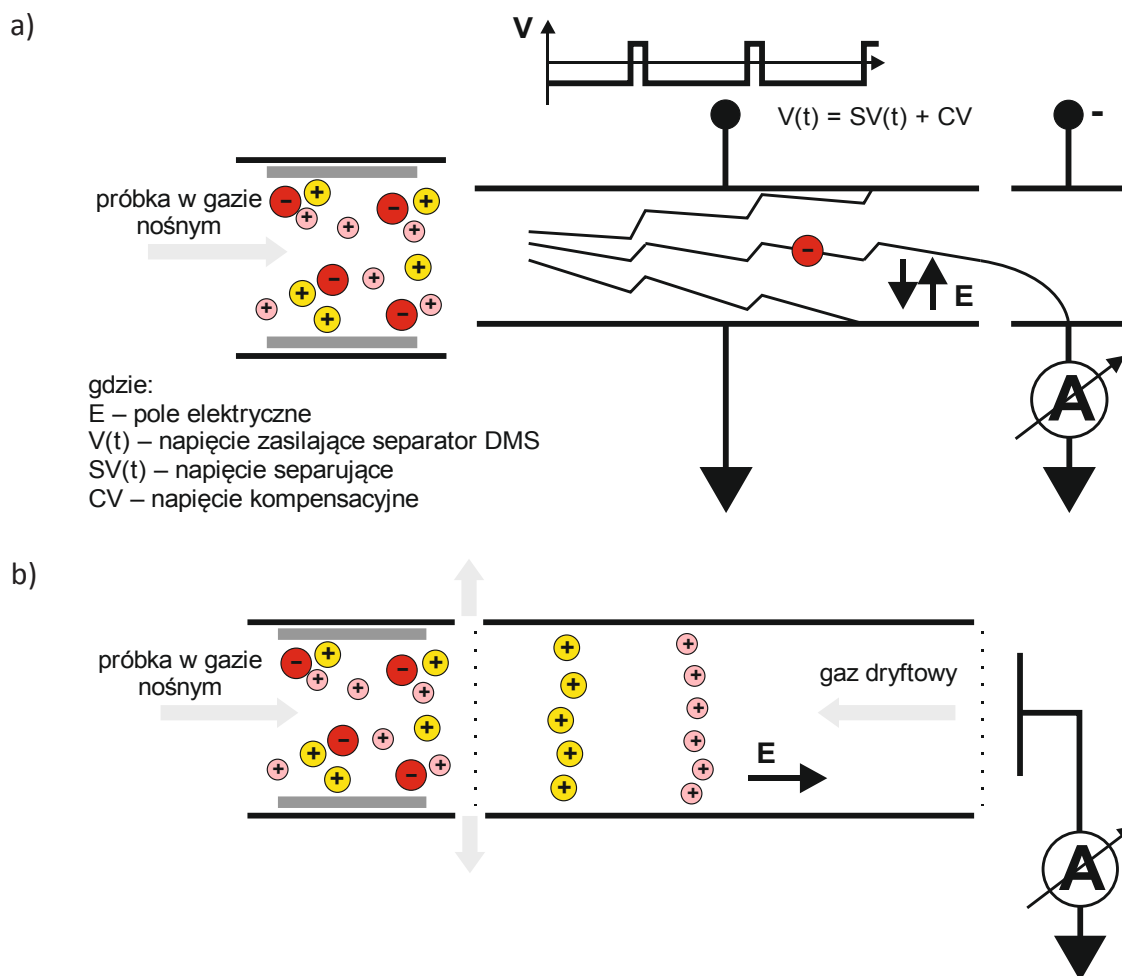
Chromatography – Ion Mobility Spectrometry – GC-IMS). W porównaniu z urządzeniami stanowiącymi połączenie chromatografu gazowego ze spektrometrem mas (lub tandemowym spektrometrem mas) urządzenia GC-IMS z reguły są bardziej kompaktowe i zużywają mniej energii elektrycznej oraz materiałów eksploatacyjnych. Z tego powodu dobrze spełniają wymagania dotyczące urządzeń mobilnych.

2. ISTOTA SPEKTROMETRII RUCHLIWOŚCI JONÓW

Spektrometria ruchliwości jonów (IMS) jest techniką analityczną opartą na badaniu ruchu jonów w fazie gazowej w polu elektrycznym [1]. Podstawą analizy jakościowej w IMS są różnice w ruchliwości jonów powstałych z jonizacji analizowanych substancji. Różnice te wynikają z różnych mas, kształtu i właściwości elektrycznych poszczególnych jonów. Proces analizy w IMS składa się z dwóch etapów: tworzenia jonów z cząsteczek analitu w sekcji reakcyjnej (część receptorowa spektrometru) oraz rozdzielania jonów w sekcji dryftowej (część przetwornikowa spektrometru).

Jonizacja analitu charakteryzuje się selektywnością wynikającą z różnej efektywności jonizacji poszczególnych substancji [2]. Do zapoczątkowania reakcji jonowo-cząsteczkowych, w wyniku których tworzone są jony składników próbki, wykorzystuje się najczęściej promieniowanie jonizujące (α lub β , emitowane z izotopowych źródeł promieniotwórczych), promieniowanie UV [3] lub wyładowanie koronowe [4, 5]. W ostatnim czasie obiecujące rezultaty osiągnięto również dla promieniowania rentgenowskiego [6]. Sposoby jonizacji analitów w reaktorach różnych rodzajów IMS są do siebie podobne, natomiast zasada działania i budowa separatorów jonów są bardzo zróżnicowane. Utworzone jony są przenoszone w spektrometrze w kierunku kolektora (elektrody zbiorczej), gdzie generowany jest sygnał wyjściowy. Ruch jonów odbywa się w strumieniu przepływającego gazu (unoszenie) i w polu elektrycznym (dryft) [2]. Historycznie pierwszą odmianą spektrometrów ruchliwości jonów były urządzenia, w których wykorzystywano komory dryftowe, tzw. Drift Tube IMS – DT IMS. Zasadę działania spektrometru DT IMS przedstawiono na Rysunku 1 (a).

Jony utworzone w sekcji reakcyjnej wprowadzane są do obszaru dryftowego przez otwieraną cyklicznie siatkę dozującą. Pole elektryczne istniejące w sekcji dryftowej wywołuje ruch jonów zgodnie z liniami pola. W trakcie dryftu w kierunku elektrody zbiorczej jony rozdzielane są na grupy różniące się ruchliwością. Docierają one kolejno do elektrody zbiorczej i generują prądowe sygnały wyjściowe. Dryft zachodzi w poruszającym się w przeciwnym kierunku do ruchu jonów niezjonizowanym gazie dryftowym. Identyfikacja jonów odbywa się na podstawie pomiaru ich czasu dryftu, który zależy między innymi od charakterystycznej ruchliwości danego rodzaju jonów [2, 7]. Zbiór pików odpowiadających poszczególnym jonom w funkcji czasu stanowi widmo czasów dryftu, czasem nazywane również plazmogramem. W ostatnich kilku latach szczególnie intensywnie rozwijaną odmianą techniki IMS jest różnicowa spektrometria ruchliwości jonów (Differential Mobility Spectrometry – DMS) określaną początkowo jako FAIMS (Field Asymmetric Ion Mobility Spectrometry) [8]. W tej technice analitycznej jony wytworzone w reaktorze przenoszone są

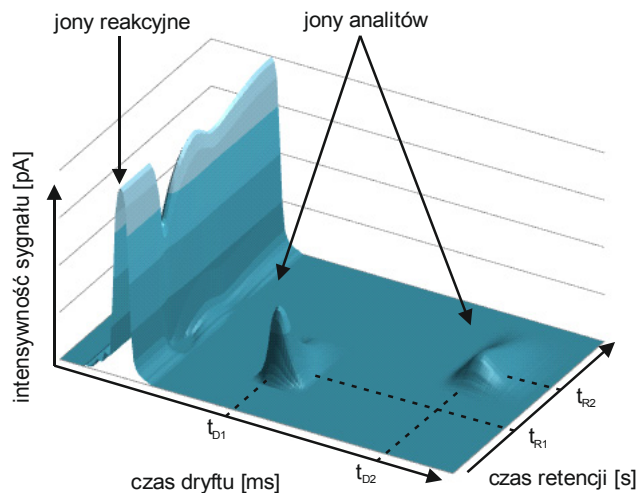


Rysunek 1 Zasada działania spektrometrów a) typu DT IMS oraz b) typu DMS

w strumieniu gazu nośnego do separatora zbudowanego z dwóch równoległych płytek. Płytki te są przeciwległymi elektrodami służącymi do wytwarzania zmiennego, skierowanego poprzecznie do przepływu gazu, asymetrycznego pola elektrycznego. Pole wytwarzane jest przez przyłożenie do elektrod zmiennego napięcia separującego (Separation Voltage – SV). Silna asymetria pola elektrycznego w separatorze powoduje, że wartość ruchliwości danego jonu jest różna dla obu kierunków ruchu oscylacyjnego [2]. Jony przenieszone w gazie nośnym oscylują między elektrodami i są neutralizowane na elektrodach separatora (ich przykładowe trajektorie pokazano na Rysunku 1 (b)). Dodanie do zmiennego napięcia SV składowej stałej napięcia kompensacyjnego (Compensation Voltage – CV) umożliwia przejście jonu o określonej ruchliwości przez cały separator. Jego neutralizacja następuje dopiero na elektrodzie zbiorczej znajdującej się za separatorem. Inaczej niż w DT IMS, identyfikacja jonów odbywa się na podstawie wartości napięcia CV umożliwiającego ich przejście przez obszar separatora. Sygnałem wyjściowym spektrometru DMS jest zależność prądu elektrody zbiorczej od napięcia kompensacyjnego. Zaletą DMS jest prostota konstrukcji i możliwość jednoczesnej rejestracji obu rodzajów jonów (dodatnich i ujemnych). Zasadę działania DMS zobrazowano na Rysunku 1 (b). Poza wymienionymi rodzajami IMS istnieją również inne, np.: aspiracyjna spektrometria ruchliwości jonów (AIMS) [9, 10]. Mają one jednak ograniczone znaczenie praktyczne.

3. SPRZĘŻENIE CHROMATOGRAFII GAZOWEJ ZE SPEKTROMETRIĄ RUCHLIWOŚCI JONÓW

Idea GC-IMS jako techniki sprzężonej została zrealizowana i opisana już w 1970 roku przez Coehna i Karaseka [11]. Według ich pomysłu składniki próbki rozdzielone w pakowanej kolumnie chromatograficznej były wprowadzane kolejno do chromatografu plazmowego (tak w tym czasie nazywano spektrometr ruchliwości jonów). Umożliwiało to nie tylko wykrycie analitów w chwili ich dotarcia do detektora, ale również ich charakterystykę na podstawie widma ruchliwości jonów. Z układu GC-IMS można zatem otrzymać dwuwymiarową informację, w której intensywność sygnału jest funkcją czasu retencji i czasu dryftu [12]. Poglądowy wykres obrazujący ideę dwuwymiarowej informacji GC-IMS przedstawiono na Rysunku 2.



Rysunek 2 Zależność wartości natężenia prądu elektrody zbiorczej spektrometru IMS od chromatograficznego czasu retencji substancji t_R i czasu dryftu jonów t_D

Analiza próbki za pomocą urządzenia GC-IMS obejmuje następujące etapy:

- dozowanie próbki do kolumny chromatograficznej,
- rozdzielenie składników próbki w kolumnie i zarejestrowanie ich czasów retencji;
- wytworzenie jonów składników próbki;
- rozdzielenie jonów w spektrometrze i zarejestrowanie ich widm ruchliwości lub wartości napięć kompensacyjnych.

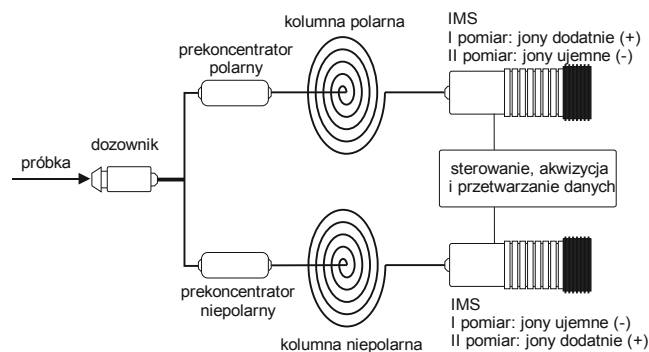
W teorii koncepcja urządzenia GC-IMS pozwalała na wyeliminowanie największej wady spektrometrów ruchliwości jonów, czyli niskiej selektywności w przypadku prowadzenia analiz próbek wieloskładnikowych o skomplikowanych matrycach. W praktyce połączenie chromatografu wyposażonego w klasyczne kolumny pakowane lub kapilarne ze spektrometrem ruchliwości jonów nastęrczało wiele trudności. Ze względu na dużą wykrywalność spektrometru ruchliwości jonów możliwe było powstawanie również sygnałów pochodzących od eluowanej z kolumny fazy stacjonarnej, pozostałości rozpuszczalnika i zanieczyszczeń gazu nośnego. Z kolei duże objętości sekcji reakcyjnej i dryftowej klasycznych urządzeń IMS, umożliwiające dyfuzję oraz adsorpcję analitu na ściankach, powodowały utratę rozdzielczości, jak również pogorszenie powtarzalności oznaczeń jakościowych i ilościowych [13]. Ponadto spektrometry IMS pracują przy relatywnie dużych natężeniach przepływu gazu nośnego, dochodzących do 1 dm³/min, podczas gdy przepływ gazu nośnego przez analityczne kolumny pakowane wynosi kilkadziesiąt cm³/min, a przez kolumny kapilarne kilka cm³/min.

W celu przewyciężenia występujących niedogodności dalsze badania skupiły się na opracowaniu dedykowanych dla układu GC-IMS spektrometrów ruchliwości jonów, kolumn chromatograficznych i pozostałych elementów aparatury. Niedogodność, która nie uległa poprawie, to wąski liniowy zakres dynamiczny sygnału spektrometrów [14]. Wynika on jednak, nie tyle z konstrukcji urządzenia, co z natury techniki IMS. Oznacza to, że satysfakcjonujące wyniki analizy ilościowej otrzymuje się w zakresie małych stężeń analitów. W przypadku dużych stężeń analitu wprowadzanych do przyrządu istnieje niebezpieczeństwo jego nasycenia i potrzebny jest czas na powrót do stanu umożliwiającego wykonanie kolejnej analizy. Problemem jest także fakt, że ten sam analit może występować w widmie pod postacią różnych pików (tworzenie jonów dimerowych) w zależności od jego stężenia [11]. Te ograniczenia w przypadku urządzeń stacjonarnych mogą zostać łatwo przewyciężone przez rozcieńczenie strumienia gazu opuszczającego kolumnę chromatograficzną przed wprowadzeniem go do spektrometru. W przyrządach przenośnych stanowi to dodatkową trudność.

4. KONSTRUKCJE I ZASTOSOWANIE WSPÓŁCZESNYCH PRZYRZĄDÓW GC-IMS

Przyjmuje się, że pierwszym polem zastosowań, na którym z sukcesami wykorzystywano mobilne urządzenia GC-IMS, były załogowe misje w przestrzeni kosmicznej [15]. W 2001 r. w Międzynarodowej Stacji Kosmicznej (International Space Station – ISS) umieszczono urządzenie o nazwie

Volatile Organic Analyser – VOA służące do automatycznej kontroli składu powietrza w kabinie załogi. Głównymi powodami zastosowania urządzenia GC-IMS była nieskomplikowana, w porównaniu z GC-MS, budowa oraz brak systemu próżniowego [16]. W urządzeniu zastosowano dwa równoległe tory umożliwiające analizę lotnych związków organicznych. Schemat blokowy analizatora VOA przedstawiono na Rysunku 3.



Rysunek 3 Schemat blokowy równoległych torów analitycznych analizatora VOA

Docelowa lista związków chemicznych, do oznaczenia których projektowane, a następnie modyfikowane było urządzenie, obejmowała 21 pozycji (Tab. 1) [17]. Pomimo początkowych problemów z analizą niektórych związków z tej listy oraz kompatybilnością obu elementów urządzenie działało poprawnie i spełniało swoje zadanie do sierpnia 2009 roku [18].

W 2009 roku analizator VOA został zastąpiony pierwszą generacją urządzenia Air Quality Monitor – AQM, w którym GC połączono z DMS [19]. Obecnie na stacji ISS są wykorzystywane dwa

Tabela 1 Lista związków chemicznych – potencjalnych zanieczyszczeń atmosfery w kabinie orbitera ISS, możliwych do oznaczenia za pomocą analizatora VOA

Lp.	Związek chemiczny
1.	metanol
2.	i-butanol
3.	aldehyd octowy
4.	m- i p-ksylen
5.	o-ksylen
6.	toluen
7.	dichlorometan
8.	aceton
9.	2-butanon
10.	octan etylu
11.	i-propanol
12.	etanol
13.	2-metylo-2-propanol
14.	benzen
15.	chlorodifluorometan (freon 22)
16.	1,1,1-trichloroetan
17.	1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroetan (freon 113)
18.	heksan
19.	pentan
20.	2-metylo-1,3-butadien
21.	trifluorobromometan

analizatory AQM najnowszej generacji [20]. Jedy-
nym gazem użytkowym wykorzystywanym w ana-
lizatorze AQM było powietrze pobierane z kabiny
orbitera ISS i filtrowane przez złożę sit molekular-
nych, inaczej niż było to w przypadku analizatora
VOA, w którym stosowany był azot. Wyeliminowa-
ło to konieczność zaopatrywania stacji w ten
gaz dla celów monitorowania jakości atmosfery
w kabinie.

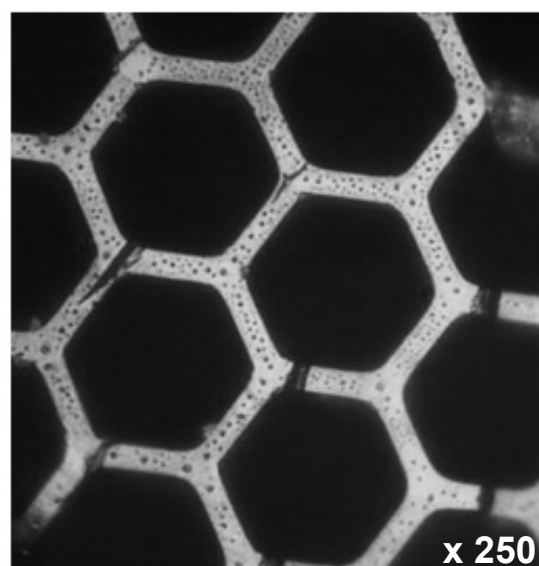
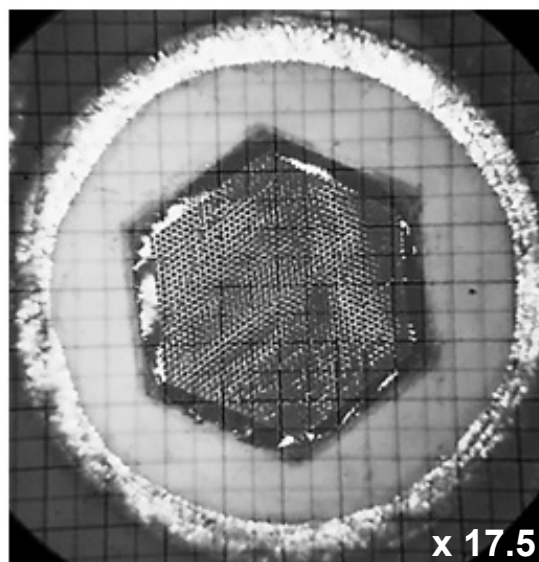
W monitorze AQM lotne związki organiczne za-
warte w powietrzu stacji są adsorbowane na złożu
Carbotrap B oraz Carboxen 1000. Następnie sub-
stancje te są desorbowane termicznie. Zatężone
w taki sposób anality wprowadzane są, w stru-
mieniu gazu nośnego, do kolumny chromatogra-
ficznej przyrządu, a następnie do spektrometru.
Po przejściu przez spektrometr gaz jest oczysz-
czany na złożu sit molekularnych oraz Carboxe-
nu 569 i może zostać ponownie użyty do analizy
w zamkniętym obiegu gazu nośnego. Aby umożli-
wić oznaczanie związków chemicznych o różnej
polarności, zdecydowano się wyposażyć stację
ISS w dwa urządzenia AQM, każde z inną kolum-
ną. Jedno z urządzeń jest wyposażone w polarną
kolumnę VF-624M, drugie w kolumnę niepolarną
DB5-MS. Anality rozdzielone w kolumnie chroma-
tograficznej i wykryte w spektrometrze ruchliwo-
ści jonów są charakteryzowane za pomocą czasu
retencji i wartości napięcia kompensacyjnego
[18, 19].

Po sukcesie urządzeń VOA i AQM technika GC-IMS
stała się dobrą alternatywą dla skomplikowanych
i kosztownych urządzeń GC-MS. Szczególne miej-
sce zajmuje ona w zastosowaniach, w których
ważniejsze od dokładności pomiaru są takie ce-
chy jak: szybkość analizy, wysoka wykrywalność,
łatwość obsługi i mobilność.

Obecnie urządzenia GC-IMS stosowane są głów-
nie jako analizatory lotnych substancji organicz-
nych, np.: do wykrywania bojowych środków tru-
jących, materiałów wybuchowych i narkotyków
oraz w monitoringu zanieczyszczeń powietrza.

Interesujące rozwiązanie konstrukcyjne w zakre-
sie łączenia chromatografii gazowej ze spektrome-
trią IMS zaprezentowano w pracy [21]. W publi-
kacji opisano urządzenie, w którym próbka gazo-
wa wprowadzana była do spektrometru IMS po-
przez kolumnę wielokapilarną (ang. Multicapil-
lary Column – MCC). Zdjęcia mikroskopowe ko-
lumeny tego typu przedstawiono na Rysunku 4.
Takie podejście do problemu pozwoliło na dopa-
sowanie natężenia przepływu gazu nośnego przez

część chromatograficzną urządzenia do natężenia
przepływu wymaganego przez spektrometr
IMS. Kolumny wielokapilarne pracują przy znacz-
nie wyższych natężeniach przepływu niż kolu-
mny pakowane czy kapilarne, dochodzących do
1 dm³/min. Eliminuje to konieczność stosowania
dodatkowego strumienia gazu nośnego rozcień-
czającego próbkę przed jej wprowadzeniem do
spektrometru, co upraszcza budowę urządzenia
i obniża granicę wykrywalności.



Rysunek 4 Zdjęcia mikroskopowe przekroju
poprzedniego kolumny wielokapilarnej ST5-80/OV-5/0.2
produkcji MultiChrom. Pojedyncza kolumna zawiera
ok. 2100 kapilar o charakterystycznym przekroju
sześcioboku

W oparciu o ideę zaproponowaną w pracy [21]
powstał przenośny analizator lotnych związków
organicznych MCC-IMS. W urządzeniu zastoso-
wano kolumnę wielokapilarną oraz miniatur-

wy spektrometr ruchliwości jonów z trytowym źródłem jonizacyjnym. Kolumny wielokapilarne mają liczne cechy umożliwiające ich zastosowanie w urządzeniach przenośnych. Mają one niewielkie gabaryty (długość 50-300 mm, średnica 2-3 mm), umożliwiają uzyskiwanie dobrego rozdzielania w warunkach stałotemperaturowych (brak konieczności stosowania programowania temperatury), cechują je też: możliwość stosowania wysokich natężeń przepływu gazu przez kolumnę (dobre dopasowanie do warunków pracy IMS) oraz krótkie czasy rozdzielania mieszanin, charakterystyczne dla szybkiej chromatografii gazowej [22].

Producent MCC-IMS zapewnił możliwość dostosowania urządzenia do określonej analizy poprzez zastosowanie kolumn z różnym wypełnieniem. Wbudowany komputer sterujący i interfejs użytkownika czyni analizator kompletną jednostką analityczną. MCC-IMS może być wykorzystywany do prowadzenia analiz mieszanin wieloskładnikowych w przemyśle spożywczym, np. do kontroli świeżości ryb, w medycynie, np. do analizy składu wydychanego powietrza itp.

Przenośnym urządzeniem łączącym zalety szybkiej chromatografii gazowej i spektrometrii DMS jest przyrząd EGIS Defender. Przeznaczeniem urządzenia jest wykrywanie śladów materiałów wybuchowych i narkotyków. Pobieranie próbek stałych z powierzchni odbywa się za pomocą specjalnego filtra umieszczonego następnie w dozowniku urządzenia. Materiał zebrany na filtrze jest desorbowany termicznie i poddawany szybkiej analizie (ok. 18 sekund) w celu określenia rodzaju i ilości materiału wybuchowego lub narkotyku [23]. Zastosowany spektrometr DMS pozwala na analizę jonów dodatnich i ujemnych w tym samym czasie, co znacząco poprawia selektywność przyrządu przy zachowaniu prostoty konstrukcji.

Urządzenie EGIS Defender jest szeroko wykorzystywane w kontroli lotniskowej [24]. Jego przydatność do wykrywania materiałów wybuchowych została potwierdzona w 2013 roku przez Międzynarodowe Stowarzyszenie Badań i Materiałów (American Society for Testing and Materials – International; w skrócie: ASTM International). Interesujące rozwiązanie koncepcyjne zastosowano w urządzeniu Smiths Detection GC-IONScan. Przewoźny przyrząd przeznaczony jest do wykrywania materiałów wybuchowych i narkotyków. Urządzenie to może pracować w trybie ciągłego

monitoringu IMS lub w trybie analizy GC-IMS. W trybie IMS próbka ciała stałego w roztworze może być pobierana na watę teflonową, przeprowadzana w stan pary w desorberze termicznym i wprowadzana w strumień gazu nośnego, którym jest filtrowane powietrze. Następnie, z pominięciem kolumny, pary kierowane są do sekcji IMS. Tryb ten pozwala na prowadzenie monitoringu w systemie kolejnych analiz, wykonywanych w krótkich odstępach czasu. Czas pojedynczej analizy w trybie IMS nie przekracza 8 s. W trybie GC-IMS składniki próbki, przeprowadzone w stan gazowy, po desorpcji termicznej z waty teflonowej kierowane są do zaworu dozującego z pętlą kapilarną długości 10 cm o średnicy 0,53 mm, z filmem fazy stacjonarnej o grubości 7 μm , która pełni rolę koncentratora analitów. Pętla jest następnie ogrzewana i pary próbki dozowane są do kolumny chromatograficznej (MXT-1 długość 15 m, średnica 0,53 mm). Jako gaz nośny w układzie GC-IMS wykorzystywany jest hel. Składniki próbki rozdzielone w kolumnie wprowadzane są kolejno do modułu IMS, gdzie charakteryzowane są za pomocą czasu dryftu jonów, kolejno w trybie detekcji jonów dodatnich i ujemnych. Analiza trwa ok. 3 minuty. W pracy [25] przedstawiono wyniki wykonanych przyrządem GC-IONScan analiz pięciu materiałów wybuchowych: heksogenu, trotylu, pentrytu, nadtlenu urotropiny oraz nadtlenu acetonu. Materiały wybuchowe analizowano w skomplikowanych matrycach, np. w napojach i innych produktach żywnościowych. Jak dowiedziono w ww. publikacji, w trybie IMS urządzenie jest znacznie bardziej podatne na generowanie fałszywych alarmów (33 błędne wskazania na 100 pomiarów) niż w trybie GC-IMS (12/100).

Oprócz konstrukcji urządzeń przenośnych doskonalone są również stosowane w nich metody interpretacji wyników analiz prowadzonych za pomocą GC-IMS. W pracy [26] opisano urządzenie do detekcji bojowych środków trujących skonstruowane na potrzeby Armii Stanów Zjednoczonych. Przyrząd GC-IMS ma możliwość analizy próbek wodnych, zatężanych na włóknie urządzenia do mikroekstrakcji do fazy stacjonarnej (Solid Phase MicroExtraction – SPME) oraz pobieranych bezpośrednio z powietrza. W pracy opisano metodę interpretacji trójwymiarowych chromatogramów polegającą na traktowaniu ich jako płaskich, barwnych obrazów graficznych. Detekcja określonego analitu odbywa się poprzez wyszukanie odróżniających się od tła obszarów obrazu

(chromatogramu) z zastosowaniem technik wydobycia danych (detektor anomalii Reed–Xiaoli) i porównanie ich ze wzorcami zapisanymi w pamięci urządzenia. Takie podejście pozwoliło na uzyskanie lepszych wyników identyfikacji analitów, szczególnie przy niskich stężeniach, niż w klasycznym podejściu polegającym na analizowaniu kolejno czasu retencji, widma ruchliwości jonów i intensywności pików. Przedstawiono przykład takiej analizy par fosforanu tributylu, stanowiącego prekursor fosforoorganicznych bojowych środków trujących, oraz matematyczną metodę przetwarzania chromatogramów na obrazy graficzne [26].

Bardzo ważnym etapem poprzedzającym analizę jest pobieranie próbki i wprowadzanie jej do urządzenia. W przypadku analiz wykonywanych w miejscu występowania analitu stosuje się często podobne metody pobierania próbek jak w urządzeniach laboratoryjnych. W tym przypadku nie ma jednak konieczności przechowywania próbki.

W analizie próbek ciekłych (a niekiedy także gazowych) powszechne jest stosowanie mikroekstrakcji z fazy nadpowierzchniowej do fazy stacjonarnej (ang. Head Space Solid Phase MicroExtraction – HS SPME) lub urządzeń z pułapką w formie igły wypełnionej sorbentem (ang. Needle Trap Device – NTD). W pracy [27] przedstawiono wyniki analiz lotnych substancji organicznych emitowanych przez rośliny (α -pinen, limonen oraz aceton) prowadzonych przy użyciu przenośnego urządzenia GC-IMS z wykorzystaniem SPME oraz urządzenia NTD. Wyniki analiz potwierdziły przydatność obu metod pobierania próbek i możliwość ich stosowania do analiz wykonywanych na miejscu.

5. WNIOSKI

W dziedzinie analitycznych urządzeń przenośnych technika GC-IMS stanowi alternatywę dla urządzeń GC-MS. Wprowadzenie licznych dedykowanych dla GC-IMS rozwiązań konstrukcyjnych oraz miniaturyzacja spektrometrów ruchliwości jonów o względnie prostej budowie umożliwiły konstrukcję hybrydowych przyrządów przenośnych. Urządzenia tego typu są wykorzystywane w miejscach, w których duże przyrządy stacjonarne nie znajdują zastosowania, np. w polowych analizach zanieczyszczeń środowiska, sygnaliza-

torach skażeń bojowymi środkami trującymi czy w sondach kosmicznych.

Szereg cech urządzeń GC-IMS wynikających głównie ze stosowania spektrometru jako detektora sprawia, że przyrządy te dobrze spełniają wymagania stawiane urządzeniom przenośnym. Urządzenia GC-IMS pracują pod ciśnieniem atmosferycznym, nie ma więc potrzeby stosowania systemów próżniowych wymaganych w przypadku urządzeń GC-MS. W wyniku tego spada poziom komplikacji budowy urządzeń oraz zużycie energii elektrycznej. Jako gaz nośny w urządzeniach GC-IMS w większości wykorzystuje się powietrze pobierane z otoczenia (a następnie filtrowane). Nie występuje tutaj konieczność stosowania dodatkowego systemu zasilania gazem z butli. Z uwagi na fakt, że część chromatograficzna urządzenia działa zazwyczaj w trybie szybkiej chromatografii gazowej, a rozdzielanie jonów w spektrometrze IMS zachodzi w ciągu kilku sekund, pełne analizy GC-IMS trwają do kilku minut. Jest to szczególnie ważne w przypadku wykrywania skażeń substancjami niebezpiecznymi.

Wadami urządzeń GC-IMS są nadal dość niska selektywność w porównaniu do urządzeń GC-MS, wąski liniowy zakres dynamiczny sygnału oraz skomplikowana interpretacja wyników analizy, przyczyniająca się niejednokrotnie do błędów w analizie jakościowej i ilościowej.

W ostatnich latach nastąpił duży postęp w dziedzinie przenośnych urządzeń GC-MS. Zastosowanie miniaturowych toroidalnych pułapek jonowych lub filtrów kwadrupolowych oraz systemów próżniowych opartych na pompach turbomolekularnych lub ze środkiem absorbującym sprawiło, że chromatografy gazowe sprzężone ze spektrometrem masowym przestały być wyłącznie domeną laboratoriów stacjonarnych. Obecnie dostępne są kompaktowe przyrządy GC-MS przeznaczone do prowadzenia analiz polowych, np. seria Inficon Hapsite lub Smiths Detection Guardian.

Pomimo że przenośne urządzenia GC-MS górują nad przyrządami GC-IMS pod względem selektywności, to wykrywalność tych drugich jest znacznie wyższa. Obie techniki sprzężone znajdują zastosowanie w urządzeniach mobilnych, których możliwości wzajemnie się uzupełniają.

LITERATURA

- [1] Eiceman G. A., Karpas Z., Hill H. H. jr., *Ion Mobility Spectrometry*, 3rd ed., Boca Raton, CRC/Taylor & Francis, 2013, 1-4.
- [2] Puton J., Namieśnik J., *Ion mobility spectrometry. Current status and perspectives of application for chemical warfare agents detection*, *TrAC*, 85 (2016), 10-20.
- [3] Baumbach J. I., Sielemann S., Xie Z., Schmidt H., *Detection of the gasoline components methyl tert-butyl ether, benzene, toluene, and m-xylene using ion mobility spectrometers with a radioactive and UV ionization source*, *Anal. Chem.*, 75 (2003), 1483-1490.
- [4] Hill C. A., Thomas C. L. P., *A pulsed corona discharge switchable high resolution ion mobility spectrometer-mass spectrometer*, *Analyst*, 128 (2003), 55-60.
- [5] Satoha T., Kishia S., Nagashima H., Tachikawa M., Kanamori-Kataoka M., Nakagawa T., Kitagawa N., Tokita K., Yamamoto S., Seto Y., *Ion mobility spectrometric analysis of vaporous chemical warfare agents by the instrument with corona discharge ionization ammonia dopant ambient temperature operation*, *Anal. Chim. Acta*, 865 (2015), 39-52.
- [6] Kuklyaa A., Reinecke T., Uteschila F., Kerpena K., Zimmermann S., Telghedera U., *X-ray ionization differential ion mobility spectrometry*, *Talanta*, 162 (2017), 159-166.
- [7] Cumeras R., Figueras E., Davis C. E., Baumbach J. I., Gràcia I., *Review on ion mobility spectrometry. Part 1: current instrumentation*, *Analyst*, 140 (2015), 1376-1390.
- [8] Schneider B. B., Nazarov E. G., Londry F., Vouros P., Covey T. R., *Differential mobility spectrometry/mass spectrometry – history, theory, design, optimization, simulations, and applications*, *Mass Spectrom. Rev.*, 34 (2015), 687-737.
- [9] Kättö T., Paakkanen H., Karhapää T., *Detection of CWA by means of aspiration condenser type IMS. Proceedings of the 4th Symposium: Protection Against Chemical Warfare Agents, Stockholm, czerwiec 1992*, 223-224.
- [10] Tuovinen T., Paakkanen H., Hänninen O., *Determination of soman and VX degradation products by an aspiration ion mobility spectrometry*, *Anal. Chim. Acta*, 440 (2001), 151-159.
- [11] Cohen M. J., Karasek F. W., *Plasma chromatography – a new dimension for gas chromatography and mass spectrometry*, *J. Chromatogr. Sci.*, 8 (1970), 330-337.
- [12] Cumeras R., Figueras E., Davis C. E., Baumbach J. I., Gràcia I., *Review on Ion Mobility Spectrometry. Part 2: hyphenated methods and effects of experimental parameters*, *Analyst*, 140 (2015), 1391-1410.
- [13] Kanu A. B., Hill H. H. jr., *Ion mobility spectrometry detection for gas chromatography*, *J. Chromatogr. A*, 1177 (2008), 12-27.
- [14] Borsdorf H., Mayer T., *Response of halogenated compounds in ion mobility spectrometry depending on their structural features*, *Talanta*, 83 (2011), 815-822.
- [15] Grabka M., Żukowski P., Witkiewicz Z., *Zastosowanie chromatografii gazowej w pozaziemskich misjach badawczych, ABiD*, 17 (2012), 69-77.
- [16] Palmer P. T., Limero T. F., *Mass spectrometry in the U.S. space program: past, present, and future*, *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.*, 12 (2001), 656-675.
- [17] Limero T., Brokenshire J., Cumming C., Overton E., Carney K., Cross J., Eiceman G. E., James J., *A volatile organic analyzer for space station: description and evaluation of a gas chromatography/ion mobility spectrometer*, *SAE Int. J. of Aerosp.*, 101 (1992), 1416-1424.
- [18] Limero T., Cheng P., Reese E., Trowbridge J., *Results of the air quality monitor's experiment to measure volatile organic compounds aboard the International Space Station*, *40th International Conference on Environmental Systems, Barcelona, lipiec 2010*, 1-6.
- [19] Limero T., Wallace W., James J. T., *Operational validation of the air quality monitor on the International Space Station*, *44th International Conference on Environmental Systems, Tucson, lipiec 2014*, 1-7.
- [20] Limero T., Nazarov E. G., Menlyadiev M., Eiceman G. A., *Characterization of ion processes in a GC/DMS air quality monitor by integration of the instrument to a mass spectrometer*, *Analyst*, 140 (2015), 922-930.

- [21] Sielemann S., Baumbach J. I., Schmidt H., Pilzecker P., Quantitative analysis of benzene, toluene, and m-xylene with the use of a UV-ion mobility spectrometer, *Field Anal. Chem. Technol.*, 4 (2000), 157-169.
- [22] Aguilera-Herradora E., Cárdenasa S., Ruzsanyi V., Sielemann S., Valcárcel M., Evaluation of a new miniaturized ion mobility spectrometer and its coupling to fast gas chromatography multicapillary columns, *J. Chromatogr. A*, 1214 (2008), 143-150.
- [23] Yinon J., *Counterterrorist Detection Techniques of Explosives*, Rehovot, ELSEVIER SCIENCE, 2007, 80-88.
- [24] Caygill J. S., Davis F., Higson S. P., Current trends in explosive detection techniques, *Talanta*, 88 (2012), 14-29.
- [25] Cook G. W., LaPuma P. T., Hook G. L., Eckenrode B. A., Using gas chromatography with ion mobility spectrometry to resolve explosive compounds in the presence of interferents, *J. Forensic Sci.*, 55 (2010), 1582-1591.
- [26] Kwan C., Snyder A. P., Erickson R. P., Smith P. A., Maswadeh W. M., Ayhan B., Jensen J. L., Jensen J. O., Tripathi A., Chemical agent detection using GC-IMS: a comparative study, *IEEE Sensors J.*, 10 (2010), 451-460.
- [27] Reyes-Garcés N., Gómez-Ríos G. A., Souza Silva É. A., Pawliszyn J., Coupling needle trap devices with gas chromatography-ion mobility spectrometer detection as a simple approach for on-site quantitative analysis, *J. Chromatogr. A*, 1300 (2013), 193-198.