



آنالیز میکروپلاستیک و غربالگری افزودنی با استفاده از واجذب حرارتی/ پیرولیز (TDP) DART-MS

چکیده

میکروپلاستیک ها اغلب به عنوان آلاینده در منابع مهم آب از جمله اقیانوس ها و منابع آشامیدنی ما ظاهر می شوند. این ذرات به عنوان تهدیدی برای سلامت انسان و حیوان، نیاز به روش های دقیق و انعطاف پذیر برای تشخیص دارند تا بتوان آنها را پایش و به حداقل رساند. برای این منظور، ما یک فناوری جدید و منحصر به فرد ترکیبی از واجدبی/پیرولیز حرارتی (ionRocket)، تجزیه و تحلیل مستقیم در زمان واقعی و ... ارائه می دهیم.

مقدمه

میکروپلاستیک ها ذرات پلاستیکی کوچکی با اندازه ≥ 5 میلی متر هستند که هم از توسعه محصولات تجاری و هم از تجزیه پلاستیک های بزرگتر ناشی می شوند. این ذرات کوچک در محیط زیست ما فراوان هستند و از منابع مختلفی از جمله ... سرچشمه می گیرند.

محصولات تجاری مانند لوازم آرایشی، پوشاک و منسوجات، و همچنین بطری های آب که با تابش تجزیه می شوند. میکروپلاستیک ها یک نوع آلاینده واحد نیستند، بلکه طیف گسترده ای از مواد بازدارنده شعله، تثبیت کننده های پلاستیک و رنگ ها را شامل می شوند. در حال حاضر، میکروپلاستیک ها در سطح نگران کننده ای در حیات دریایی و آب آشامیدنی ما شناسایی شده اند و نیاز به نظارت و اندازه گیری دقیق آنها مهم و بدیهی است.

HRMS و طیف سنجی
رزونانس بالا (DART)
موجود در فرم با یک
ایستگاه IonRocket

با استفاده از روش واجذب/پیرولیز حرارتی (DART-MS) می توان نمونه ها را بر اساس فراریت آنها بررسی کرد و نتایج MS و MS/MS با وضوح بالا را برای تشخیص و توصیف بهتر این آلاینده های مرتبط تولید کرد.

روش شرح داده شده در اینجا، یونیزاسیون آنالیز مستقیم در زمان واقعی (DART) را با مرحله واجذب حرارتی و پیرولیز (TDP) ionRocket (BioChromato Inc)، فوجیسواوا، ژاپن) ترکیب می کند. افزودن این پلتفرم جدید، امکان افزایش دمای کنترل شده تا 600 درجه سانتیگراد را در یک بازه زمانی برنامه ریزی شده فراهم می کند. این امر، تصعید، تبخیر و پیرولیز ترکیبات موجود در نمونه را بر اساس فراریت آنها قبل از ورود به جریان گاز نیمه پایدار DART تسهیل می کند. آماده سازی نمونه لازم نیست زیرا یک برش جامد کوچک از نمونه با حجم کمتر از 5 میلی گرم مستقیماً در دستگاه گرمایشی قرار می گیرد. طیف سنج جرمی با وضوح بالا از impact II VIP quadrupole time-of-flight، Bruker، برای جمع آوری تمام طیف ها استفاده شد.

مواد و روش ها

منبع MS و DART

ولتاژ الکترون شبکه، هلیوم یا خلوص بالا (۹۹.۹۹۸٪، ۸۰ psi) برای یونیزاسیون استفاده شد. مشخصات دمایی ionRocket به شرح زیر برنامه ریزی شد:

آنالیز MS با استفاده از BRUKER impact II VIP QTOF انجام شد. شرایط منبع DART برای مطالعه تجربی، دمای 300 درجه سانتیگراد برای گرمکن گازی DART بود.

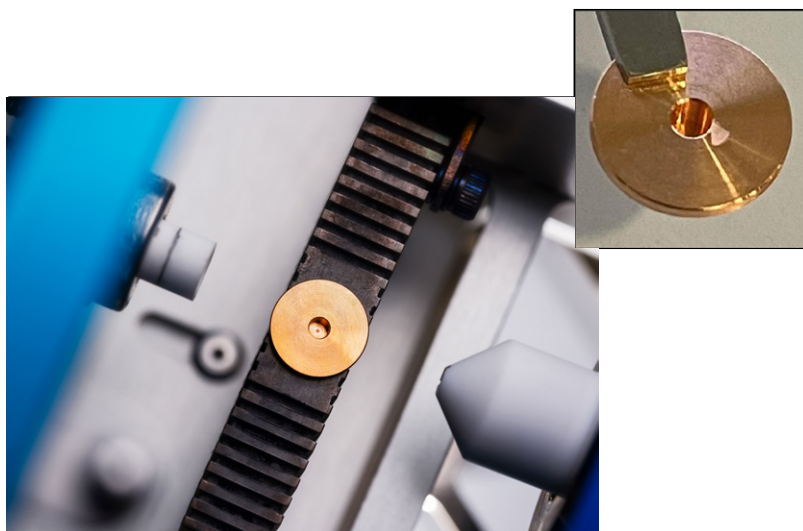
ولتاژ سوزن تخلیه ۱.۵ کیلوولت و ۳۵۰ ولت

شماره قطعه	نرخ (C/min°)	دمادرجه سانتیگراد	زمان اجرا (دقیقه)
اولیه	-	۳۰	۰.۲
۱	۱۰۰	۶۰۰	۶.۴

آماده سازی نمونه

ذراتی با اندازه کمتر از ۵ میلی متر که در نمونه های واقعی یافت می شوند، سه پلاستیک مختلف از منابع شناخته شده نمونه ناشناخته، همگی با استفاده از MS/MS روی سیستم BRUKER impact II VIP QTOF مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند. داده های اسکن کامل با وضوح بالا و MS/MS به طور همزمان جمع آوری شدند.

سه نوع پلاستیک مورد ارزیابی قرار گرفت: پلی اتیلن ترفتالات (PET)، پلی پروپیلن (PP) و پلی اتیلن با چگالی کم (LDPE) از منابع مختلف. علاوه بر این، یک پلاستیک ناشناخته نیز مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. مقدار کمی کمتر از 5 میلی گرم برای نمونه های جامد، همانطور که در شکل زیر نشان داده شده است، روی ظرف مسی بارگذاری شد. پلاستیک ها برش داده شدند.



تحلیل داده ها

با استفاده از ابزارهای جستجوی تعبیه شده در MetaboScape شناسایی شدند. به طور خاص، **فرمول هوشمند** برای محاسبه ترکیب عنصری بر اساس الگوی دقیق جرم و ایزوتوپ استفاده شد. **خزنده مرکب** برای جستجوی ساختارها برای ترکیب عنصری با استفاده از پایگاه های داده آنلاین (مانند ChEBI، ChemSpider و PubChem) و همچنین پایگاه های داده تولید شده توسط کاربر (Analyte DB) به کار گرفته شد. **متفرگ** سپس برای پیش بینی تشکیل یون و الگوهای قطعه قطعه شدن بعدی مولکول های کوچک دلخواه و اعتبارسنجی حاشیه نویسی های فرضی داده های طیف سنجی جرمی پشت سر هم استفاده شد.

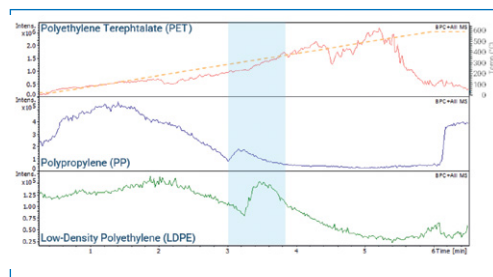
متابواسکیپ یک پلتفرم نرم افزاری همه کاره برای پردازش قوی داده ها است که شامل ترازبندی زمان بازداری، دی ایزوتوپ کردن و استخراج ویژگی می شود. این نرم افزار از حاشیه نویسی خودکار ترکیبات هدف از طریق فهرست های آنالیت تعریف شده توسط کاربر پشتیبانی می کند و ابزارهایی برای شناسایی ترکیبات ناشناخته با استفاده از تطبیق کتابخانه و (Bruker, Inc.) درون سیلیکونی این نرم افزار طیف وسیعی از تجزیه و تحلیل های آماری، امتیازدهی کیفی و نقشه برداری مسیر را ارائه می دهد. این نرم افزار از پایگاه های داده ترکیبات شناخته شده، خروجی داده های سفارشی و معماری کلاینت-سرور برای پردازش کارآمد داده ها پشتیبانی می کند. یون های ناشناخته بودند

نتایج و بحث

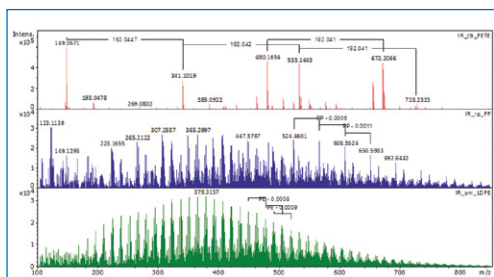
از نمونه های استاندارد و طیف ها برای کمک به شناسایی اجزای نمونه پلاستیکی ناشناخته استفاده شد. شکل 1 کروماتوگرام های پیک پایه (BPC) را برای هر پلاستیک نشان می دهد که محور y در سمت چپ، شدت نسبی را نشان می دهد. خط نارنجی نقطه چین برای تجسم برنامه دمایی که قبلاً توضیح داده شده بود و روی ظرف مسی اعمال شده بود، روی هم قرار داده شده است. این یک

شیب دما از دمای اتاق تا ۶۰۰ درجه سانتیگراد با محور x نشان دهنده مقیاس زمانی (دقیقه) و محور y (راست) دما (°C). این نمودارها بررسی می کنند

الف



ب



شکل 1. کروماتوگرام های

QTOF VIP II Impact

و طیف های جرمی

پلاستیک ها

الف: قله پایه

کروماتوگرام هابرای (بالا)

پلی اتیلن

ترفتالات (PET).

(وسط) پلی پروپیلن

و (پایین تر) PP)

پلی اتیلن با چگالی کم (LDPE).

منحصر به فرد

ویژگی هادر هر

کروماتوگرام امکان استفاده از

این پروفایل ها را به عنوان

الگوهای نماینده فراهم می کند.

ب: طیف ها بودند

استخراج شده از

بخشی که با رنگ آبی روشن

برای مدت زمان مشاهده بین ۳

تا ۴ دقیقه سایه زده شده

است. همه طیف ها برای سه

استاندارد تفاوت قابل توجهی

دارند.

در شکل 2، طیف های جرمی استخراج شده برای هر پلاستیک زمانی تولید شدند که برنامه دمایی ionRocket بین 300 تا 400 درجه سانتیگراد بود. در این محدوده دمایی، ساختار پلیمر شروع به تجزیه به ... می کند.

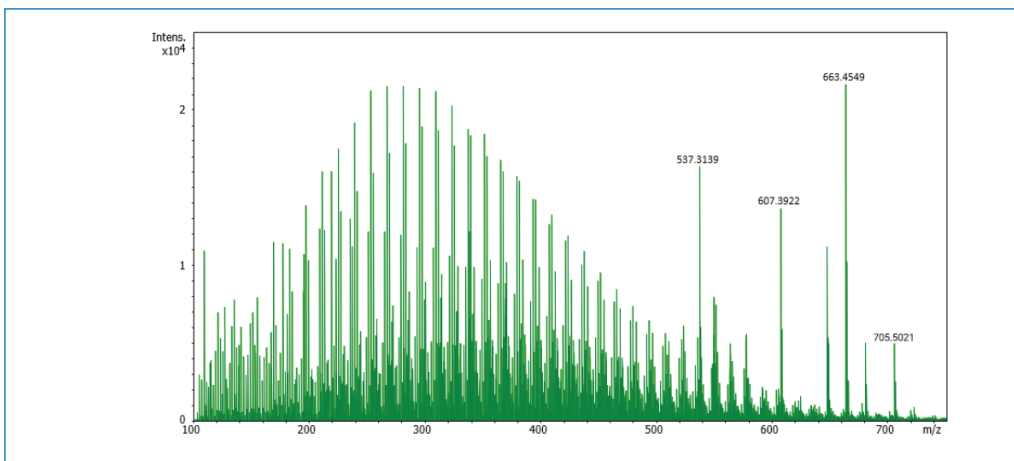
الیگومرها. حاشیه نویسی یون های مشاهده شده در طیف هامی تواند واحد تکرارشونده درون زنجیره را مشخص کرده و نوع پلیمر را شناسایی کند (واحدهای جرمی تکرارشونده ۱۹۲ دالتون برای PET، ۴۲ دالتون برای PP و ۲۸ دالتون برای PE).

وقتی LDPE با استفاده از TDP-DART-MS با دقت بیشتری بررسی شد، برخی از افزودنی ها همانطور که در شکل 3 زیر نشان داده شده است و همانطور که در 1 مشخص شده است، به وضوح قابل مشاهده هستند. کروماتوگرام جرمی در حدود 250 درجه سانتیگراد استخراج شد و در این دما، تجزیه پلیمری LDPE را می توان در سمت چپ طیف مشاهده کرد، در حالی که یون های مشاهده شده در سمت راست با استفاده از MetaboScape شناسایی شدند.

مرکب	فرمول	خانم + خانم.	توضیحات
تریس (۲،۴-دیترت-بوتیل فنیل) فسفات	سه پیک ۶۳ با نان	۶۶۳.۴۵۴۹	ایرگافوس اکسید شده ۱۶۸ (تثبیت کننده)
تریس (۴-ترت-بوتیل-۲-متیل فنیل) فسفات	سه پیک ۴۵ با نان	۵۳۷.۳۱۳۹	محصول تجزیه و تحلیل ایرگافوس ۱۶۸
(۲-ترت-بوتیل فنیل) بیس (۲،۴-دی ترت بوتیل فنیل) فسفات	سه پیک ۵۵ با نان	۶۰۷.۳۹۲۲	محصول تجزیه و تحلیل ایرگافوس ۱۶۸
تریس (نونیل فنیل) فسفات	سه پیک ۶۹ با نان	۷۰۵.۵۰۲۱	اکسید شده Naugard™ P (آنتی اکسیدان/تثبیت کننده)

جدول ۱

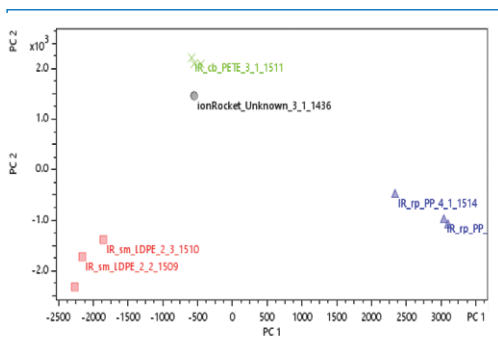
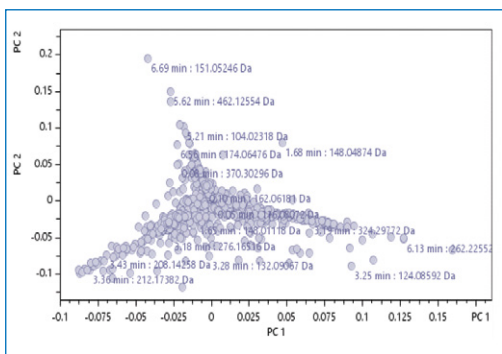
افزودنی های LDPE



شکل 3 طیف جرمی در دمای ۲۵۰
درجه سانتیگراد جمع آوری شد تا
برخی از افزودنی های مشاهده شده
LDPE برای TDP-DART-MS/MS
مشخص شود.
(به جدول ۱ مراجعه کنید.)

نمونه پلاستیکی ناشناخته (دایره نارنجی) مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت و تحت شرایط مشابه نمونه های شناخته شده پردازش شد. بر اساس خوشه بندی در نمودار PCA، نتایج نشان می دهد که این پلاستیک از PET ساخته شده است، یک پلاستیک رایج که در تولید بطری های نوشیدنی و ظروف غذا استفاده می شود.

همچنین از MetaboScape برای ارزیابی آماری و شناسایی پلاستیک ناشناخته استفاده شد. آمار چند متغیره (PCA) حاصل از ۳ آنالیز برای هر یک از نمونه های پلاستیکی شناخته شده، منجر به گروه بندی دقیق شد. نمودار بارگذاری (شکل ۴) نیز ویژگی هایی را نشان می دهد که مختص انواع مختلف پلاستیک هستند.



شکل ۴ PCA و
بارگیری قطعه
نتایج آماری و نمودار بارگذاری
برای سه پلاستیک با منشأ
شناخته شده
ویکی ناشناس.

داده های MS/MS و MS با وضوح بالا به سرعت پردازش و برای تطبیق با کتابخانه های موجود با شناسایی موفقیت آمیز اجزای موجود در نمونه ناشناخته استفاده شدند. با استفاده از این مجموعه ابزارها، داده ها همچنین می توانند با استفاده از ویژگی هایی که در نرم افزار تعبیه شده اند، شناسایی شوند. این به کاربران اجازه می دهد تا به طور مداوم کتابخانه های تولید شده خود را گسترش دهند، زیرا همچنان به نظارت و شناسایی میکروپلاستیک های آلوده کننده موجود در منابع آب حیاتی ادامه می دهند.

این روش TDP-DART-HRMS ارائه شده نیازی به آماده سازی نمونه نداشت و امکان غربالگری سریع و مستقیم پلاستیک ها با منابع شناخته شده و ناشناخته را بدون نیاز به هیچگونه جداسازی کروماتوگرافی فراهم می کرد. ترکیب منحصر به فرد واجذب حرارتی، یونیزاسیون مستقیم، طیف سنجی جرمی با وضوح بالا و نرم افزار پس پردازش پیشرفته برای ترکیب

شناسایی و آمار منجر به یک تحقیق جامع شد. نتیجه

فقط برای استفاده تحقیقاتی. برای استفاده در مراحل تشخیص بالینی مناسب نیست.



شرکت بروکر ساینترفیک

بیلریکا، ماساچوست • ایالات متحده آمریکا
تلفن +1 (978) 3660-663

bruker.com

بروکر سوئیس AG

تلفن سوئیس +41 825 44 1191
Fällanden • 1191

marketing.bams.us@bruker.com