

子窗口分析法用于偶氮染料 GC-MS 重叠峰的解析

邵学广, 李梅青

(中国科学技术大学化学系, 安徽 合肥 230026)

摘要: 将子窗口因子分析法(SWFA)应用于 GC-MS 联用检测数据分析, 并以两种偶氮染料 3,3'-二氯联苯胺和 4,4'-次甲基-双(2-氯苯胺)重叠图谱为例进行了解析。结果表明, 此方法可直接进行目标组分的质谱分辨, 得到目标组分的质谱图, 进而得到该组分的色谱图。其结果准确、可靠。与窗口因子分析相比, 子窗口的选择更加容易, 人工干预少, 解析速度快。

关键词: 子窗口因子分析; 气-质联用; 偶氮染料; 重叠峰解析

中图分类号: O658 文献标识码: A 文章编号: 1000-8713(2001)02-0184-04

1 前言

随着联用仪器的发展, 二维数据的采集和分析已逐渐成为化学计量学家关注的焦点。窗口因子分析(WFA)是常用、有效的二维数据解析方法之一^[1], 但其不足之处是寻找最佳浓度窗口时, 需要大量的人工干预, 特别是在分析组分数较多、数据量较大的情况下, 最佳窗口的寻找更加困难。Cuesta Sanchez 等^[2]和 Manne^[3]提出: 如果能从分析对象的浓度窗口寻找出一个子窗口, 该子窗口中不含有干扰组分, 就可以计算出该分析对象的光谱。Manne 等^[4]进一步对子窗口进行分类, 推导出光谱解析公式, 并成功地用于高效液相色谱-二极管阵列检测器(HPLC-DAD)二维数据的解析。

纺织品印染过程中, 一些偶氮染料具有不稳定性, 在通常的环境中即可降解成胺类物质, 其中一些具有致癌作用的苯胺、联苯胺衍生物对人类的健康及环境构成极大的影响与危害^[5]。因此, 对这些偶氮染料的准确、快速检测具有重要的实际意义。目前, 国际上对 20 种此类物质进行同时检测, 通常采用气相色谱或气-质联用技术进行^[6]。但是其中的一些组分在同一条件下不能完全分离, 这为它们的定量分析工作带来了困难。

本文选择其中的两种偶氮染料 3,3'-二氯联苯胺、4,4'-次甲基-双(2-氯苯胺)作为分析对象, 详细介绍子窗口因子分析法(SWFA)的算法原理及对二维 GC-MS 矩阵数据的解析过程, 直接得到了目标组分的质谱, 进而得到该组分的色谱曲线。SWFA 法的应用也为偶氮染料的定性及定量分析提供了一条快速、简便的途径。

2 算法与实现步骤

2.1 子窗口的定义

该方法用于洗脱曲线中某一组分的分析。定义在待测组分前流出的干扰组分为左干扰组分, 在待测组分后流出的干扰组分为右干扰组分。若子窗口内除待测组分外仅有左干扰组分即为左子窗口(left subwindow, LS) (见图 1)。同理, 仅有右干扰组分即为右子窗口(right subwindow, RS)。若子窗口内同时具有左、右干扰组分则为中间子窗口(middle subwindow, MS)。

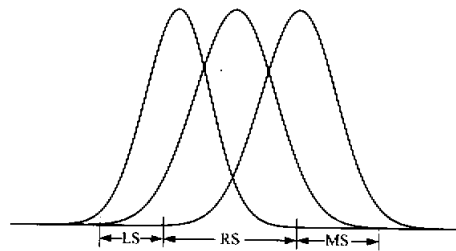


图 1 中间组分的窗口分类图

Fig. 1 An illustration of the subwindows of the middle peak

2.2 目标组分质谱的直接分辨

设所选定的待测组分左、右子窗口中包含的化学成分即组分数分别为 m, n , 且这两个子窗口仅公有待测组分, 通过奇异值分解方法可分别获得左、右子窗口的一组标准正交基, 分别记为 $\{e_1, e_2, \dots, e_m\}$ 和 $\{f_1, f_2, \dots, f_n\}$, 对应的矩阵为 E, F 。设两个子窗口公有的质谱向量为 v , 向量 v 可分别记为对应基向量的线性组合。

$$v = Ea \quad (1)$$

$$v = Fb \quad (2)$$

这里, E, F 是具有 m, n 列的矩阵, a, b 符合 $a^T a = b^T b = 1$ 。在实际分析中, 由于噪声等因素的干扰, 由式(1)和式(2)求得的 v 不会完全相同。但选择的 a, b 应使二者的差异尽可能的小, 即 $\|Ea - Fb\|$ 最小。

$$N = \|Ea - Fb\|^2 = a^T E^T Ea + b^T F^T Fb - 2a^T E^T Fb = 2 - 2a^T E^T Fb \quad (3)$$

式(3)中, 当 a, b 分别为 $E^T F$ 的左、右奇异向量时, N 最小。设矩阵 $E^T F$ 最大奇异值为 d_1 ($0 \leq d_1 \leq 1$)。 d_1 越大, Ea, Fb 的一致程度越高。

$$N = 2(1 - d_1) \quad (4)$$

这种方法的好处是从二者的一致程度上可以判断选择的子窗口的好坏。当两个子窗口无公共组分时, 两者差异大, 且 d_1 较小; 若两个子窗口有一个公共组分时, 二者的一致程度很高, 最大奇异值 d_1 接近 1; 若两个子窗口有两个公共组分时, 第二奇异值 d_2 接近 1。

SWFA 方法克服了以往一些因子分析方法必须在解析完所有组分后才能得到各个组分的质谱或光谱信息的缺点, 可以做到对目标组分的直接分辨。

2.3 色谱曲线的分辨

在完成共存组分的质谱解析后, 可以得到该组分的单一质谱。同样方法可得到其他组分的质谱。尔后直接采用公式(5)即可得到各组分的色谱向量 C 。其中 X 为实验数据矩阵, S 为解析出的质谱向量。

$$C = XS(S^T S)^{-1} \quad (5)$$

2.4 SWFA 法实现步骤

(1) 根据“2.1”节中的定义及原理分别确定待测组分的左、右子窗口范围。

(2) 对左、右子窗口数据矩阵进行奇异值分解, 分别得到左、右子窗口的一组标准正交基 E, F , 构成矩阵 $E^T F$ 。

(3) 计算矩阵 $E^T F$ 的最大奇异值 d_1 。 d_1 越大, 说明所选择的左、右子窗口正确。如果 d_1 小于 0.99, 则应重新选择子窗口。

(4) 根据公式(1)或式(2)即得到待测组分的质谱。同理, 可以得到其他各组分的质谱向量。

(5) 根据公式(5)即可得到各组分的色谱向量。

3 实验部分

3.1 试剂与仪器

3,3'-二氯联苯胺(3,3'-dichlorobenzidine), 4,4'-次甲基-双(2-氯苯胺)(4,4'-methylene-bis(2-

chloroaniline)) 均为 AR 级。

美国惠普公司 HP5980 气相色谱仪, HP5972 质谱仪, 联机使用。

3.2 实验条件

采用 HP-5MS 弹性石英毛细管柱(60 m × 0.25 mm i. d.); 升温程序为: 50 °C 恒温 1 min, 以 5 °C/min 速率升至 200 °C, 再以 8 °C/min 速率升至 280 °C, 恒温 10 min; 检测器温度为 280 °C, 进样口温度为 250 °C; 高纯度氦气作载气, 不分流, 流速为 1 mL/min; 质谱扫描范围为 10 amu ~ 350 amu。

3.3 实验方法

分别称取 3,3'-二氯联苯胺、4,4'-次甲基-双(2-氯苯胺)标准品(精确至 0.001 g)于容量瓶中, 用无水乙醇定容, 配制成 60 mg/L 单一标准液及混合标准液。用微量进样器从 2 个 60 mg/L 标液及混合标液中各吸取 0.2 μL, 在室温下进样测定。采用 MATLAB 5.0 编程, 在 Pentium PC 机上运行。

4 结果与讨论

4.1 数据矩阵的预处理及子窗口的确定

实验采集到的数据为 5 088 × 699 矩阵。我们首先对数据矩阵进行了截取, 只保留了待分析组分重叠谱峰存在的区间, 以提高解析速度。截取后的矩阵大小为 70 × 699。尔后, 对子窗口进行了选择, 其结果示于表 1。在子窗口选择过程中, 发现采用 SWFA 法进行解析时, 子窗口的选择在一定范围内变化不影响解析结果的正确性, 使子窗口的选择变得容易, 减少了过多的人工干预, 提高了解析速度。

表 1 解析偶氮染料数据确定的子窗口

Component	LS*	RS*	d_1
3,3'-Dichlorobenzidine	37.031 4-37.168 3	37.198 6-37.297 5	0.997 6
4,4'-Methylene-bis-(2-chloroaniline)	37.221 5-37.289 9	37.244 3-37.312 7	0.998 3

* LS: left subwindow; RS: right subwindow.

我们通过对两个组分求解出的 Ea 和 Fb 分别计算其矩阵 $E^T F$ 的最大奇异值, 来检验子窗口选择的正确性。由公式(4)可知, d_1 越大, Ea, Fb 的一致程度越高。求解出的两个组分对应的矩阵最大奇异值分别为 0.997 6, 0.998 3, 均大于 0.99, 说明所选择的子窗口正确。

4.2 子窗口分析法对重叠图谱的解析结果

我们首先采用 SWFA 法对偶氮染料的重叠图谱直接进行了质谱解析, 并与标准质谱图进行了对照。解析结果见图 2。图 2 中的 a, b 分别为 3,3'-二氯联苯胺、4,4'-次甲基-双(2-氯苯胺)的 SWFA 法解析质谱图, c, d 为两种偶氮染料标准质谱图。

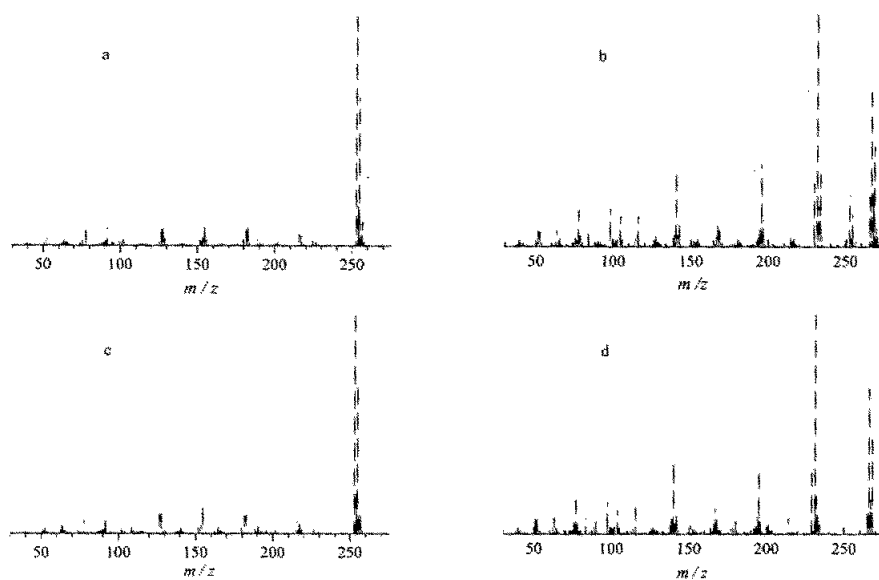


图 2 SWFA 法对偶氮染料质谱解析结果

Fig.2 The resolved mass spectra of azobiphenyl dyes by SWFA

Resolved mass spectra a. 3,3'-dichlorobenzidine ; b. 4,4'-methylene-bis(2-chloroaniline).

Standard mass spectra c. 3,3'-dichlorobenzidine ; d. 4,4'-methylene-bis(2-chloroaniline).

由图 2 可见,采用 SWFA 法可以对 GC-MS 数据中的质谱成分直接进行解析,解析的结果与标准物质谱极为相似,尤其是分子离子峰、碎片离子峰等主要特征峰基本一致。但与标准质谱图相比较,仍存在微小的差异,这也许是由于仪器噪声的干扰,使得 $E^T F$ 最大奇异值 d_1 不能等于 1 而产生的计算结果误差所致。

其次,我们还对两种偶氮染料的色谱曲线进行了解析。根据公式(5),可以解出目标组分的色谱曲线。解析出的色谱曲线应符合较大的没有负值、只有唯一极值之特性。这也可以作为质谱解析准确性的判据之一,或者与渐进因子分析(EFA),窗口因子分析(WFA),启发渐进式特征投影法(HELP)等^[7~10]方法解析出的结果相比较。解析结果见图 3,其中 1、2 分别为 3,3'-二氯联苯胺和 4,4'-次甲基-双(2-氯苯胺)的色谱解析曲线。

由图 3 可见,采用 SWFA 法解析出的色谱图符合窗口分析方法的一般曲线特性,即色谱曲线为光滑曲线,无较大的负值,且具有唯一的极大值。

4.3 SWFA 法与 WFA 法解析结果的比较

为了进一步验证该方法对 GC-MS 数据解析结果的准确性,我们又采用了 WFA 法进行解析,并与

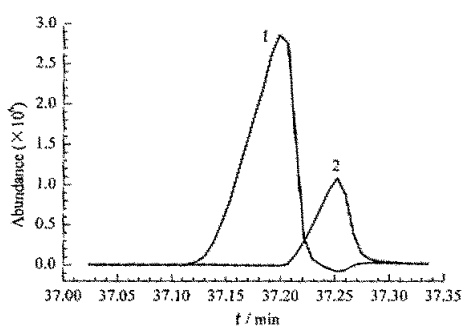


图 3 两种偶氮染料的色谱解析结果

Fig.3 The resolved chromatograms of azobiphenyl dyes by SWFA

1. 3,3'-dichlorobenzidine ; 2. 4,4'-methylene-bis(2-chloroaniline).

SWFA 法进行了比较。对于两种偶氮染料的质谱解析结果,二者吻合的很好,从质谱图看几乎完全一致。而在解析过程中,我们发现 SWFA 法对窗口的选择比 WFA 显得更加方便,提高了解析的速度。色谱解析结果见图 4。a、b 分别代表 3,3'-二氯联苯胺和 4,4'-次甲基-双(2-氯苯胺)的色谱解析结果,实线为 SWFA 解析结果,虚线为 WFA 解析结果。

从图 4 中可以看出,SWFA 与 WFA 法解析出的色谱曲线吻合的较好,结果令人满意。

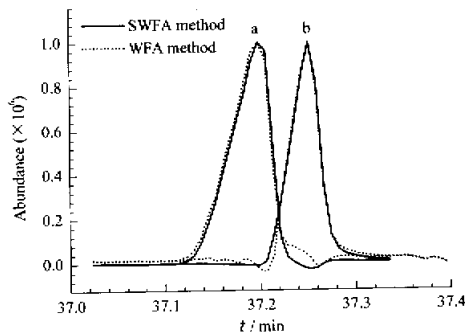


图 4 SWFA 法与 WFA 法解析偶氮染料的归一化色谱图

Fig.4 Normalized chromatograms obtained from SWFA and WFA

a. 3,3'-dichlorobenzidine ; b. 4,4'-methylene-bis(2-chloroaniline).

5 结论

采用 SWFA 法对 GC-MS 联用重叠图谱的解析,可以直接得到目标组分的质谱信息,进而可以得到该组分的色谱信息。这使得联用数据的重叠谱的快速分析成为可能,这也为偶氮染料的快速定性及

定量分析提供了一条新的途径。

参考文献：

- [1] Malinoski E R. J Chemometrics, 1992 (6):29-40
- [2] Cuesta Sanchez F, Rutan S C, Gil Garcia M D, et al. Chemom Intell Lab Syst, 1997, 3(2):153-164
- [3] Manne R. Chemom Intell Lab Syst, 1995, 27:89-94
- [4] Manne R, Shen H L, Liang Y Z. Chemom Intell Lab Syst, 1999, 45:171-176
- [5] Burg A W, Charest M C. An evaluation of the literature concerning the potential for carcinogenic properties of bisazobiphenyl compounds used as dyes. Cambridge (MA, USA): A D Little Inc, 1979. 87-94
- [6] Okumura T, Imamura K, Nishikawa Y. J Chromatogr Sci, 1996, 34(4):190-198
- [7] Maeder M, Zuberbuhler A D. Anal Chim Acta, 1986, 181:287-302
- [8] Malinowski E R. J Chemometrics, 1989 (3):29-40
- [9] SHAO Xue-guang, TANG Bing, CAI Wen-sheng, et al. Chinese Journal of Chromatography, 1998, 16(1):1-5
邵学广, 唐兵, 蔡文生, 等. 色谱, 1998, 16(1):1-5
- [10] Kvalheim O M, Liang Y Z. Anal Chem, 1992, 64(8):936-946

Resolution of Overlapping Mass Spectra of Azobiphenyl Dyes by Subwindow Factor Analysis Technique

SHAO Xue-guang, LI Mei-qing

(Department of Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: Subwindow factor analysis (SWFA) has been proven to be an effective data processing technique. In this paper, it is applied to the resolution of overlapping GC-MS peaks. A two-component sample of azobiphenyl dyes (3,3'-dichlorobenzidine, 4,4'-methylene-bis(2-chloroaniline)) was prepared and a data set from a mixture of azobiphenyl dyes recorded by GC-MS was obtained. Then the overlapping GC-MS data were resolved by SWFA. The results show that both mass spectrum and chromatogram of components can be resolved from multicomponent overlapping data. The resolved spectra were in good consistence with the mass spectra of standard samples. At the same time, overlapping GC-MS data were also resolved by WFA. In Comparing with WFA technique, SWFA is more convenient, and the speed of resolution could be increased.

Key words: subwindow factor analysis; GC-MS; azobiphenyl dye; resolution of overlapping signal