



# Хроматографияның заманауи аспектілері

## Лекция тақырыбы: Газды хроматография масс-спектрлі детектормен

Минажева Гүлшарат Салауатқызы – педагогика ғылымдарының  
докторы, химия ғылымдарының кандидаты, АКХжСЭТ  
кафедрасының профессоры

# ГХ-МС

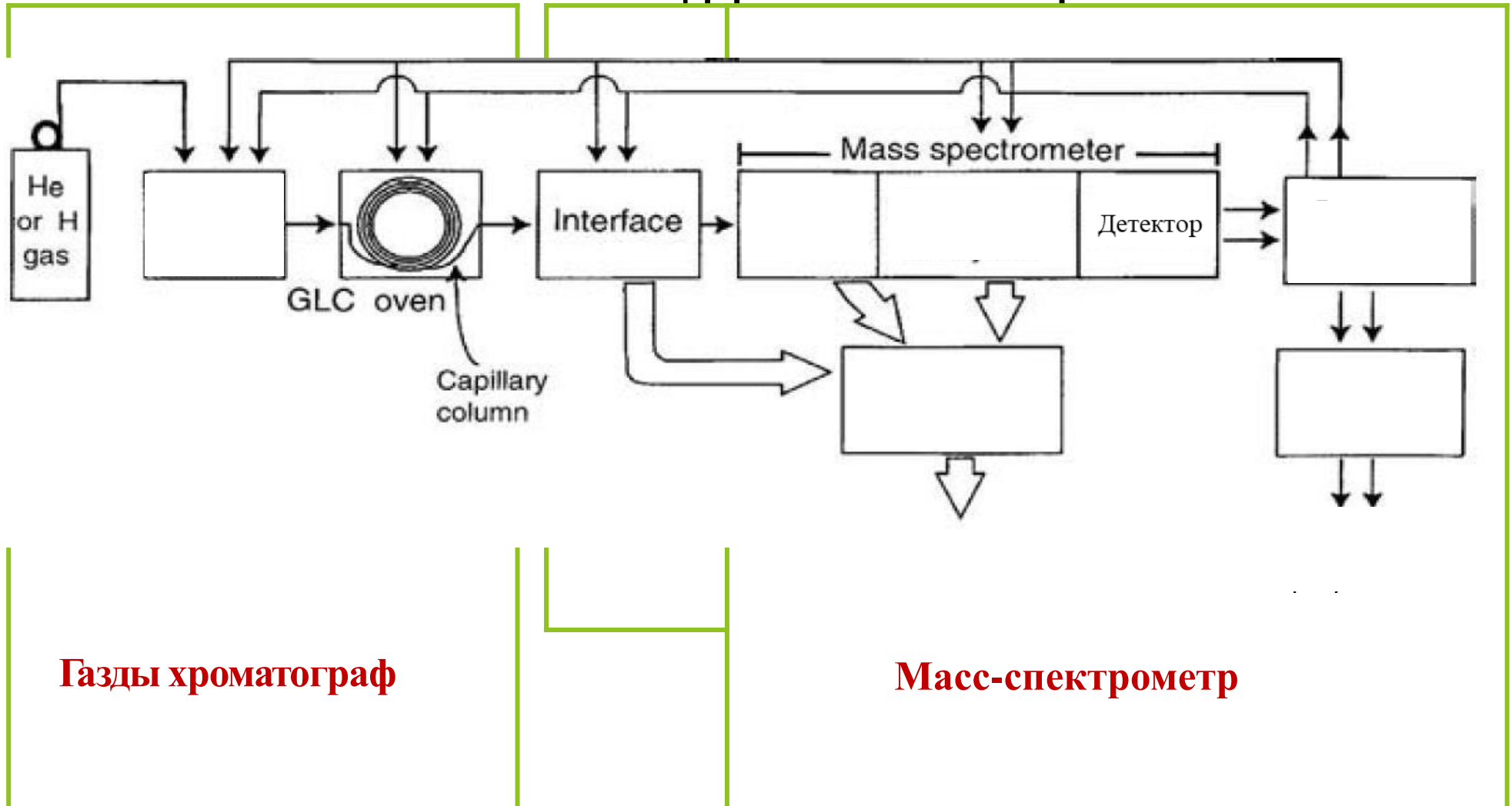
ГХ және МС комбинациясы қоршаған орта объектілеріндегі күрделі қоспаларды талдаудың ең тиімді әдістерінің бірі болып табылады.

ГХ және МС бір-бірінің аналитикалық мүмкіндіктерін жақсы толықтырады және толығырақ ақпарат алу мүмкіндігін арттырады.

Екеуінде ортақ бір нәрсе бар:

- заттардың талдауы газ фазасында жүргізіледі;
- бір талдау үшін  $10^{-6}$  г зат жеткілікті;
- бір хроматографиялық шыңды элюирлегенде бірнеше массалық спектрлерді толық алуға болады.

# ГХ-МС құрылғылары

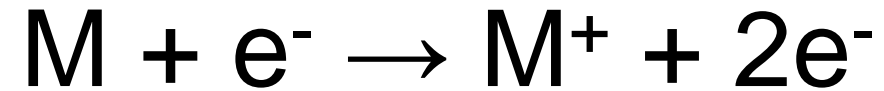


Хроматограмманың әр нүктесінде детектор сигналы ғана емес, сонымен қатар масс-спектр де жазылады.

# Масс-спектрометр түйіндері

- ✓ Иондау көзі – бағаннан (босап) шыққан молекулаларды иондарға ыдыратады
- ✓ Масс-анализаторлар - бұнда иондар салмағы бойынша таралады ( $m/z$ )
- ✓ Детектор – әрбір ионның мөлшерін анықтайды.

## Электронмен соққылау арқылы иондау



Органикалық молекулаларды иондаудың ең тиімді әдісі

Стандартты иондау энергиясы = 70 эВ (кез келген молекуланы толық иондауға әбден жеткілікті)

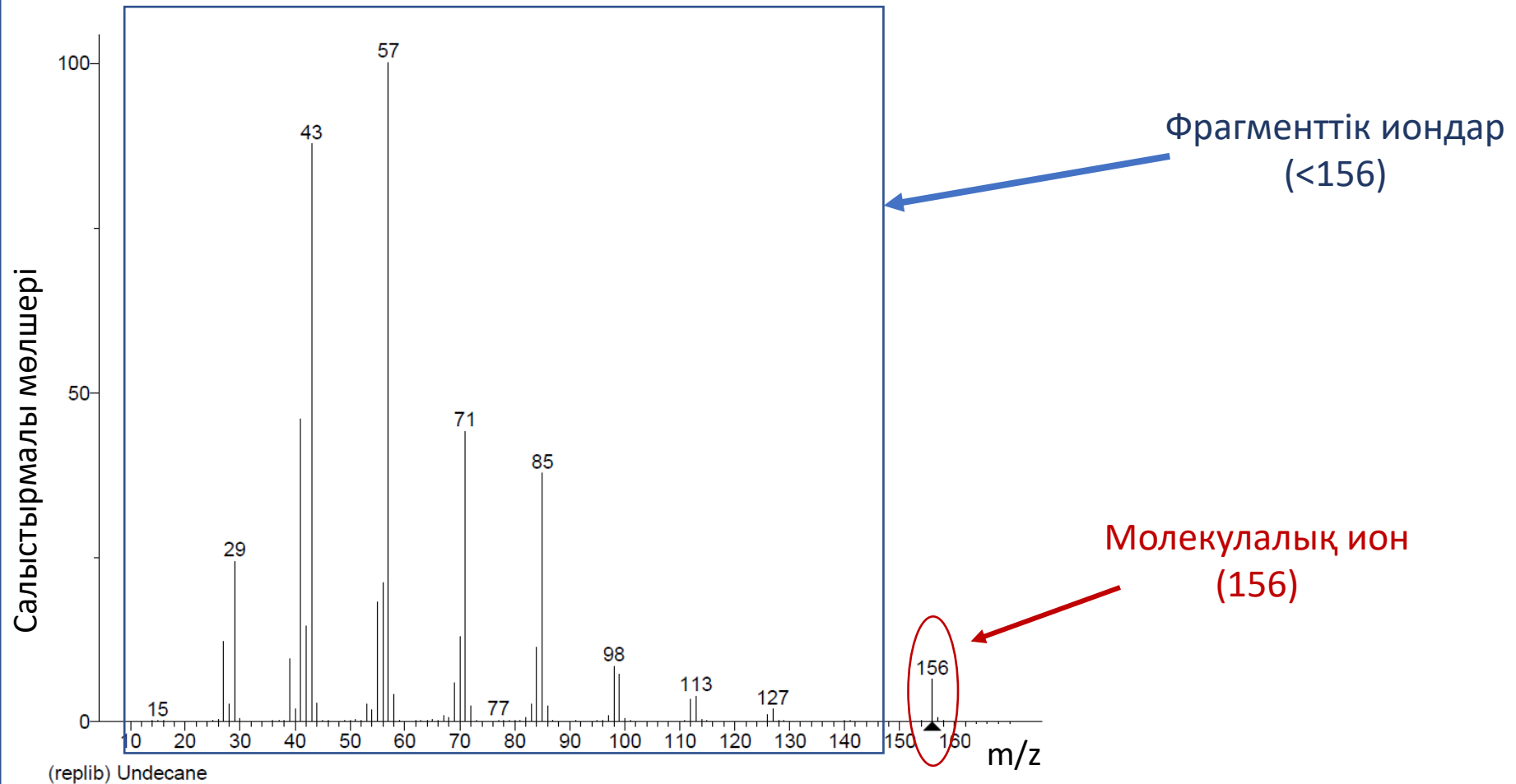
Байланыс туралы құрылымдық ақпаратты алуға мүмкіндік береді.

Электронды соққымен иондалған кезде иондардың 2 түрі түзіледі:  
молекулалық ион: оның массасы қосылыстың молекулалық салмағына тең;

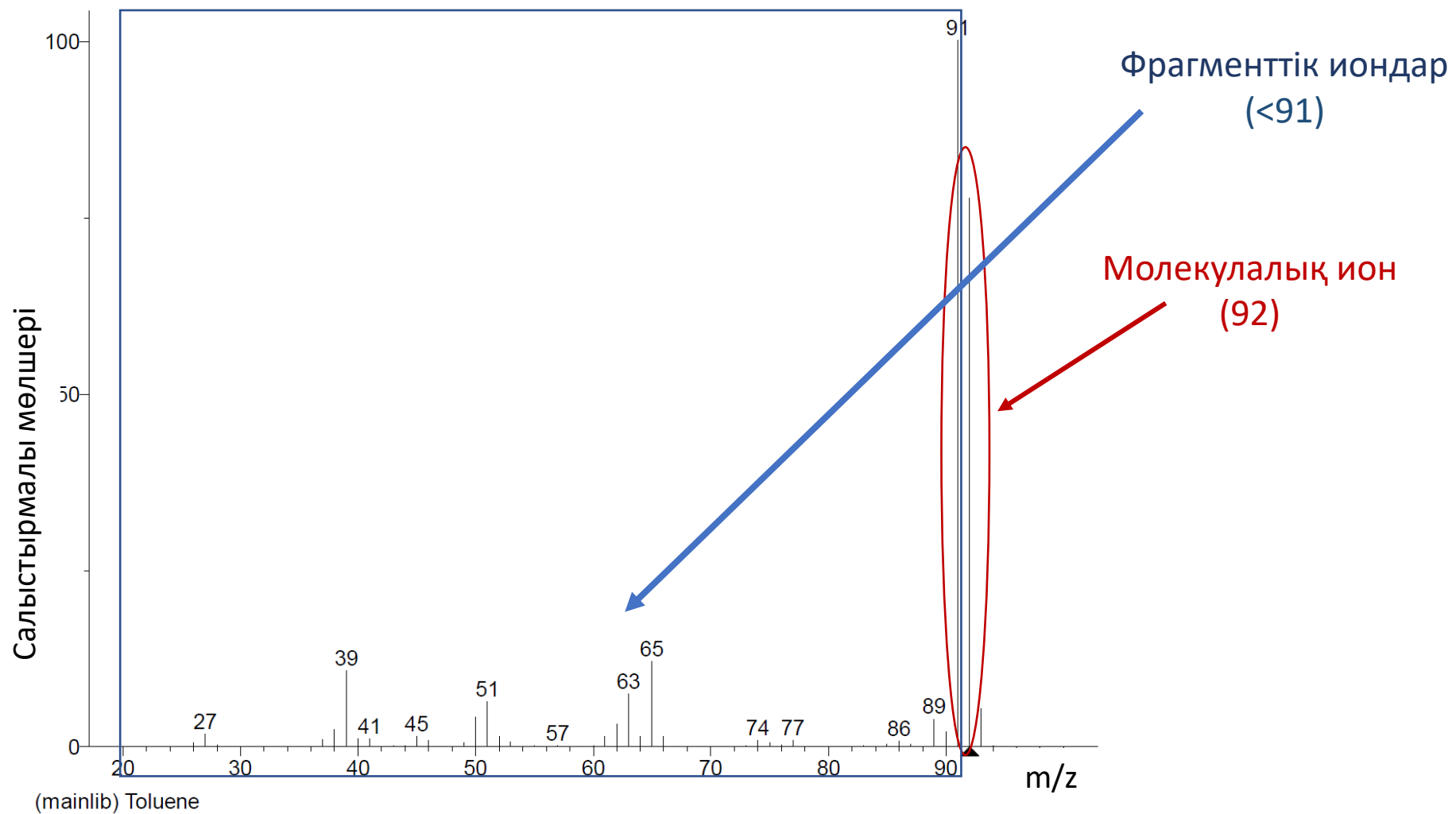
*фрагменттік иондар*: фрагменттік иондардың массалары бойынша белгілі бір функционалды топтардың болуын анықтауға болады

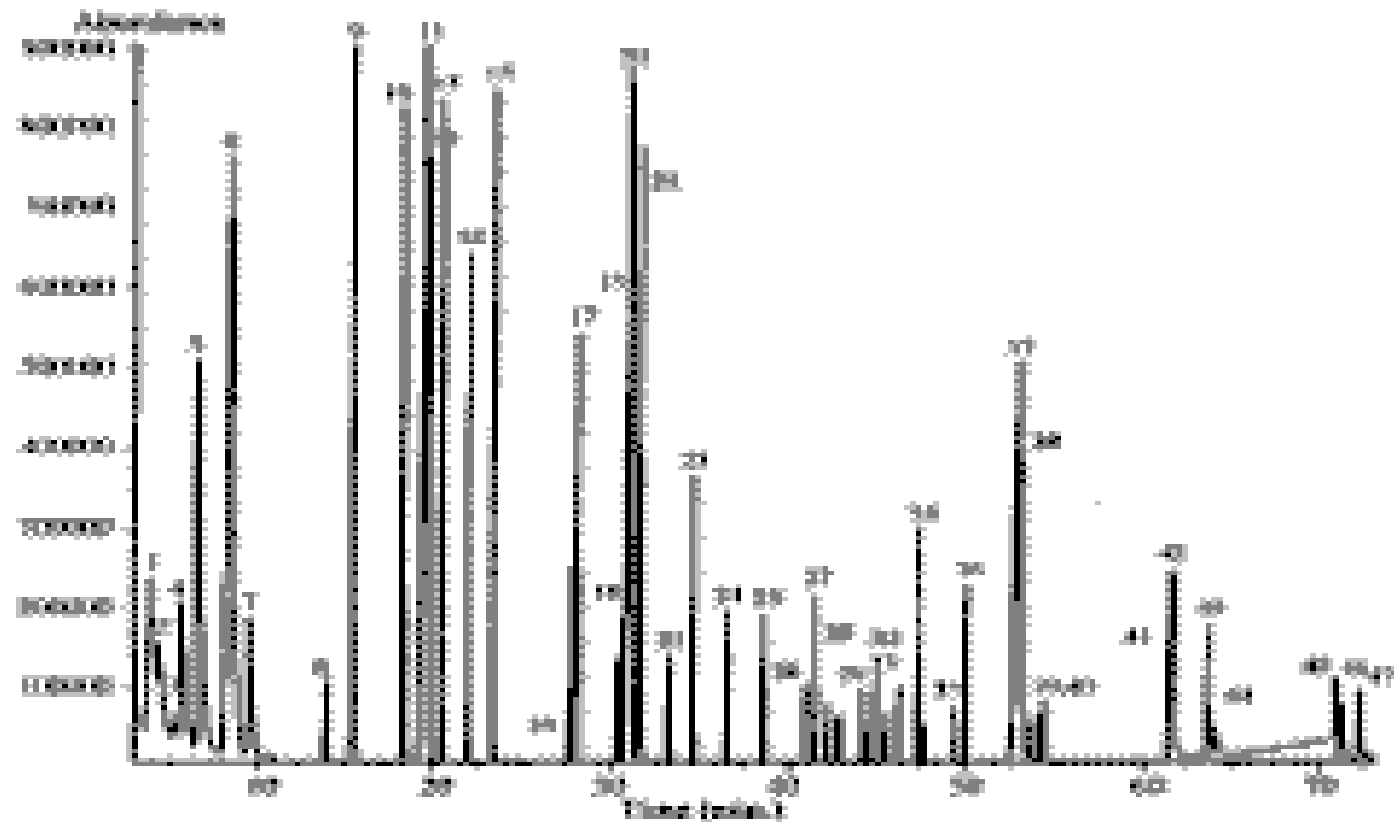
# Масс-спектр (ундекан $n\text{-C}_{11}$ )

Иондану кезінде әр массаның қанша ионы ( $m/z$ ) түзілгенін көрсетеді



# Масс-спектр (толуол)





Сурет. 2. Полициклді, хош иісті көмірсутектер, полихлорланған бифенилдер, полинитро-көмірсутектер және судан алынған хлорланған инсектицидтер қоспасының толық иондық тогы бойынша хроматограммасы



Шың ың №	Қосылыстар	Шың ың №	Қосылыстар
1	1,4-Дихлорбензол	25	2,2',4,4'-Тетрахлорбифенил
2	1,3-Дихлорбензол	26	Не идентифицирован
3	Гексахлорэтан	27	Не идентифицирован
4	Нитробензол	28	2,2',3',4,6-Пентахлорбифенил
5	Изофорон	29	Флуорантен
6	Нафталин	30	Эндосульфан/хлордан
7	Гексахлорбутадиен	31	Endrin keton
8	Не идентифицирован	32	Не идентифицирован
9	Хлорнафтилен	33	2,2',4,4',5,6'-Гексахлорбифенил
10	Аценафтилен	34	Диэлдрин
11	Аценафтен	35	4,4'-ДДД
12	Аценафтилен-d10	36	4,4'-ДДТ
13	2-Хлорбифенил	37	Хризен
14	2,6-Динитротолуол	38	Бензо[а]антрацен
15	2,4-Динитротолуол	39	2,2',3,3',4,4',6-Гептахлорбифенил
16	α-НСН	40	2,2',3,3',4,5,6,6'-Октахлорбифенил
17	Гексахлорбензол	41	Бензо[б]флурантен
18	2,3-Дихлорбифенил	42	Бензо[к]флурантен
19	Фенантрен	43	Эндрин альдегид
20	Фенантрен-d10	44	Не идентифицирован
21	Антрацен	45	Бензо[а]пирен
22	Линдан	46	Дибензо[а,к]антрацен
23	2,4,5-Трихлорбифенил	47	Инден[123-сd]пирен
24	Гептахлор		

Кесте 1. 2-ші суретте көрсетілген хроматограммадағы ұшқыш қосылыстардың тізімі.

# Масс-спектр

Әрбір қосылыс үшін бірегей

Жылдам анықтау үшін пайдалануға болады: органикалық қосылыстарды анықтаудың ең сенімді әдісі

Электрондық масс-спектр кітапханаларында 300 мыңнан астам жеке қосылыстар үшін 700 мыңнан астам спектр бар

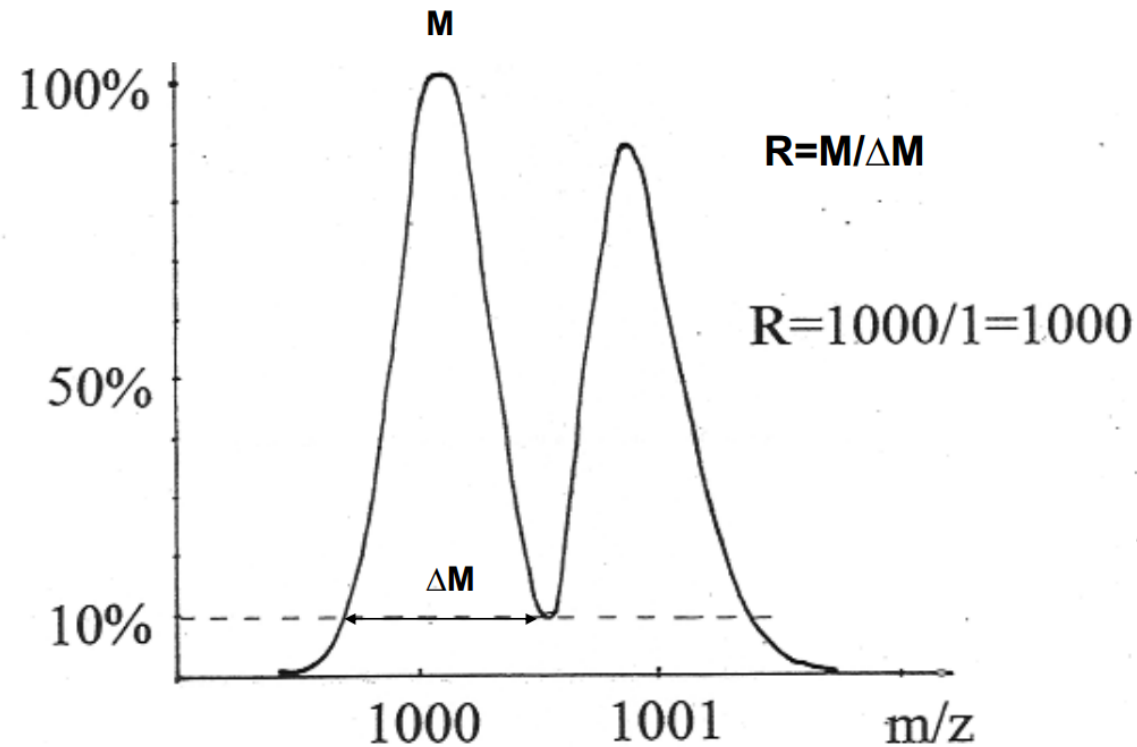
Көмірсутектердің әртүрлі кластары иондардың әртүрлі топтарымен сипатталады

# Масс-анализаторлар

Анализатор	Ажыратымдылығы	Масса дәлдігі, ppm	Сезімталдығы	Диапазон m/z	Сканирлеу жылдамдығы	Динамикалық диапазон
Квадруполды	1000	1000	picomole	10-2000	fast	10 <sup>4</sup>
Ионды тұзақ	1000	1000	picomole	10-2000	moderate	10 <sup>3</sup>
Ұшу уақыты бойынша	15000	2	femtomole	no limit	fast	10 <sup>4</sup>
Магнитті-секторлы	100000	5	femtomole	5000	slow	10 <sup>3</sup>
Ионды-циклотронды резонансты Фурье-түрлендіргішімен	1000000	1	femtomole	5000	slow	10 <sup>3</sup>
Орбитрэп	200000	1	femtomole	5000	fast	10 <sup>3</sup>

# Масс-спектрометрдің ажыратылу мүмкіндігі

Resolution defined at 10% valley



Бұл параметр жақын массалары бар иондарды тиімді бөлу үшін өте маңызды.  
(ажыратылуы төмендейтін бөлікте 10% деп анықталған)

# Есеп

$C_2H_4^+$  ионының массасы қандай?  $N_2^+$  ионының массасы қандай?  $CO^+$  ионының массасы қандай?

Жауабы: 28 м.а.б.

Иондардың дәл массалары қандай?

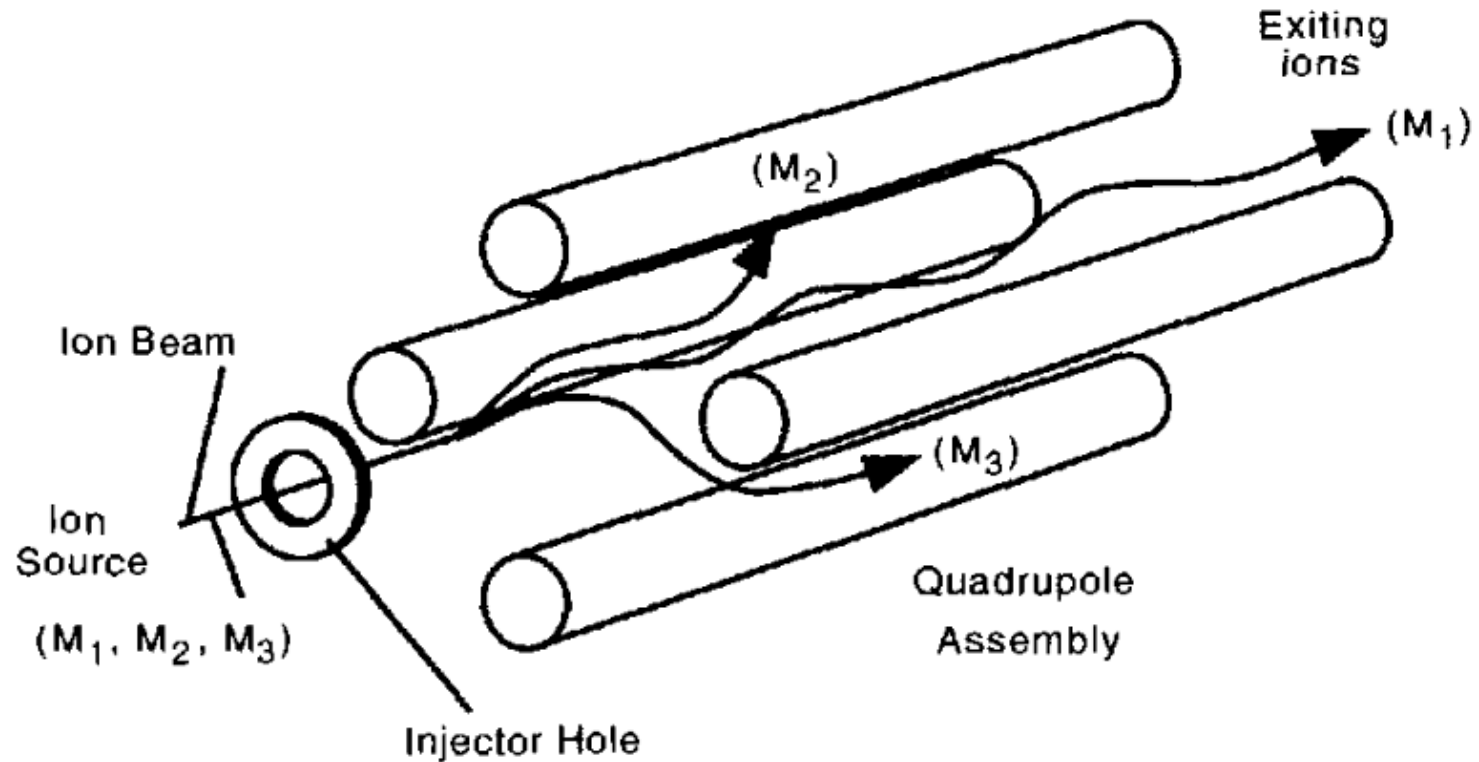
Ескерту: сутектің, көміртектің, азоттың және оттегінің нақты массалары сәйкесінше: 1,007825; 12.000000; 14.003074 және 15.994915.

## МӨЖ бойынша тапсырма

$C_{13}^+$  және  $C_H^+$  иондарын бөлу үшін қажетті ажыратымдылықты есептеңіз

Массасы м.а.б. 94.04187 болатын ионның жалпы (брутто) формуласын анықтаңыз. Бұл жалпы формула қандай қосылысқа сәйкес келуі мүмкін?

# Квадруполды масс-анализатор



Тек берілген  $m/z$  бар иондарды тікелей өткізеді. Масс-спектрді алу үшін барлық иондар кезекпен сканерленеді. Ең қарапайым, жылдам және сенімді масс-спектрометр.

# Видео

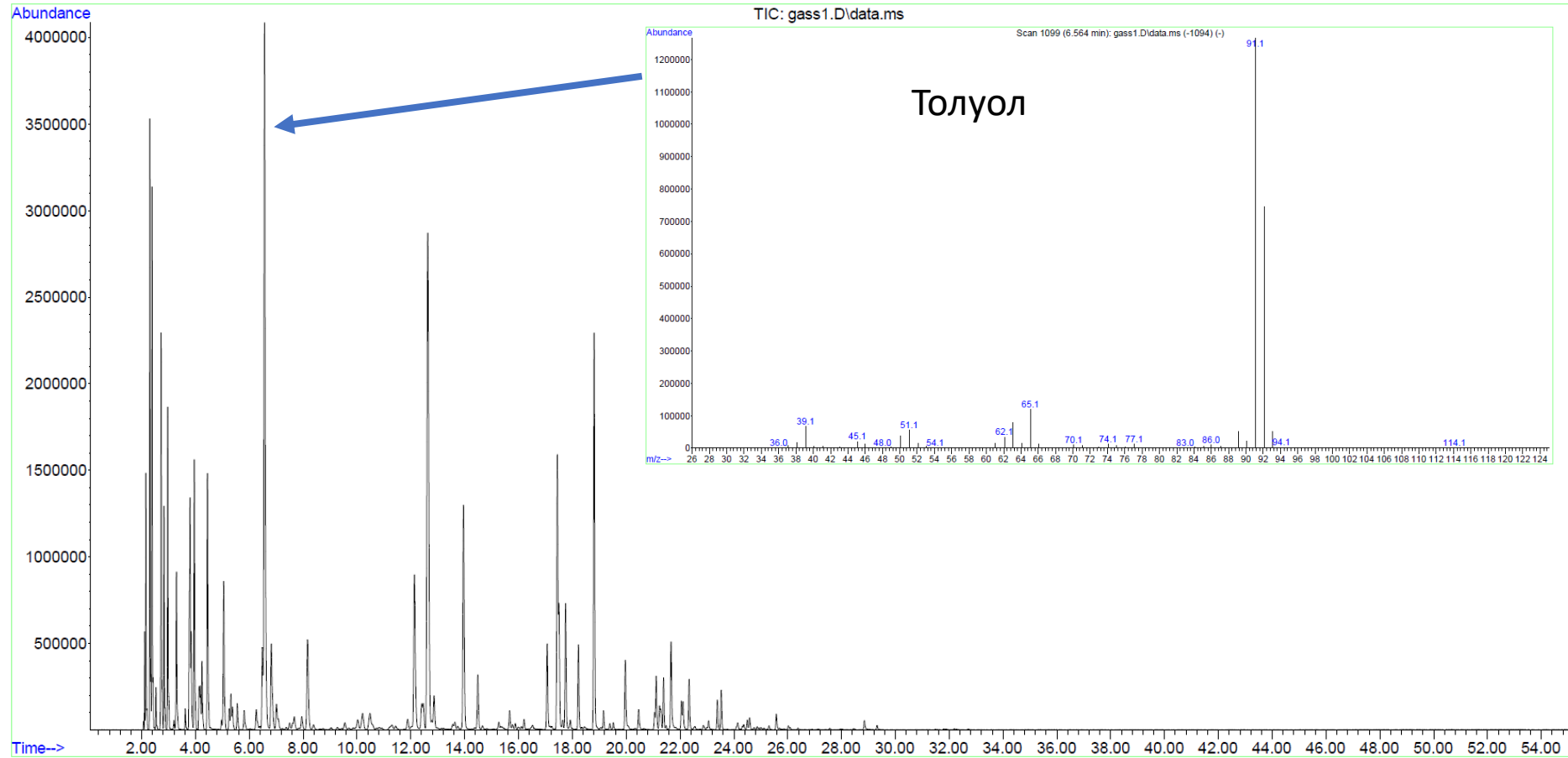
Видео-бейнені қараңыз: «Quadrupole Mass Spectrometer»

<https://www.youtube.com/watch?v=qxPb9vFWdqo>

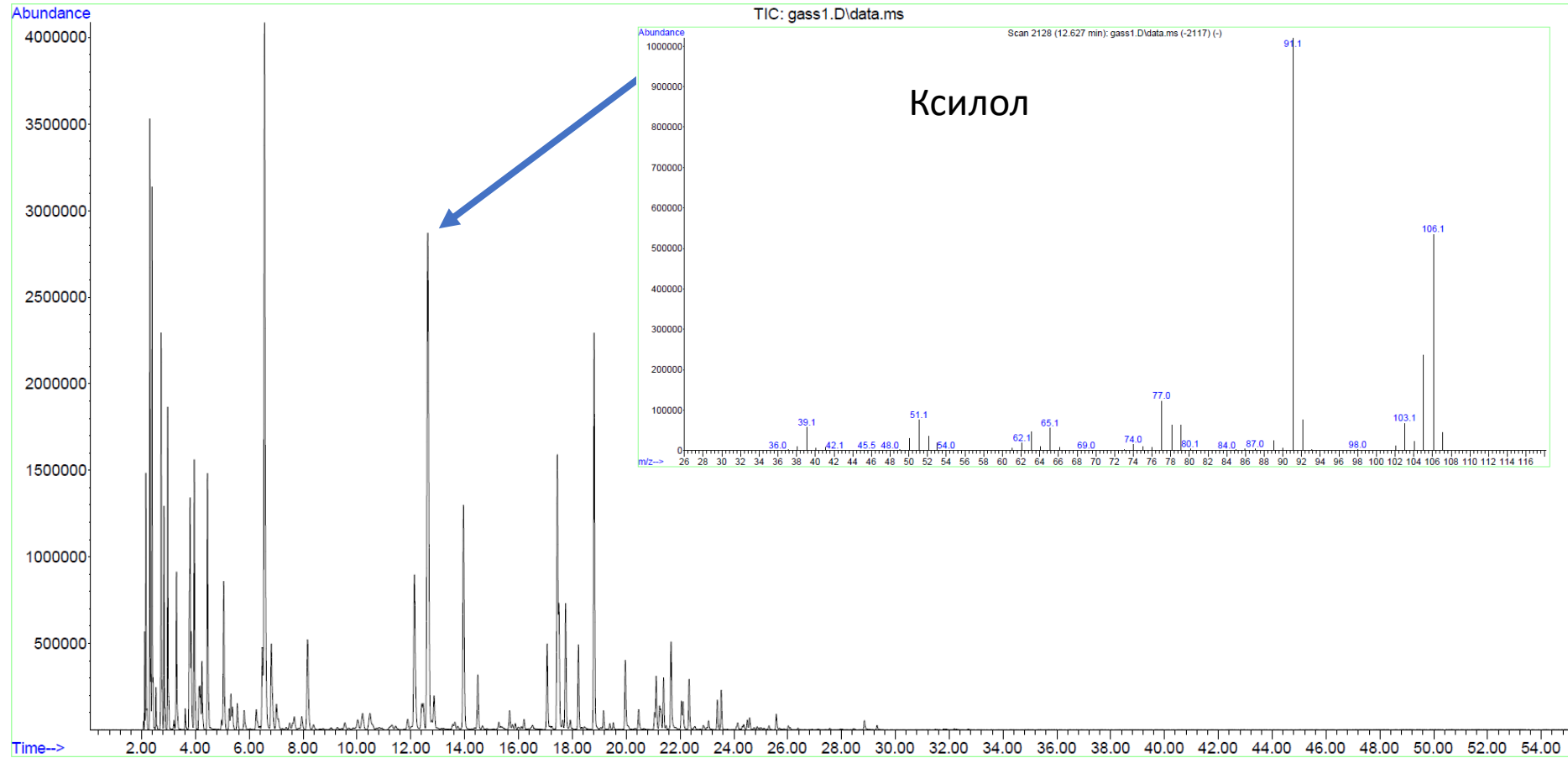
**МӨЖ тапсырмасы:** видео-бейнені қарау және қысқаша мазмұнын ұсыну



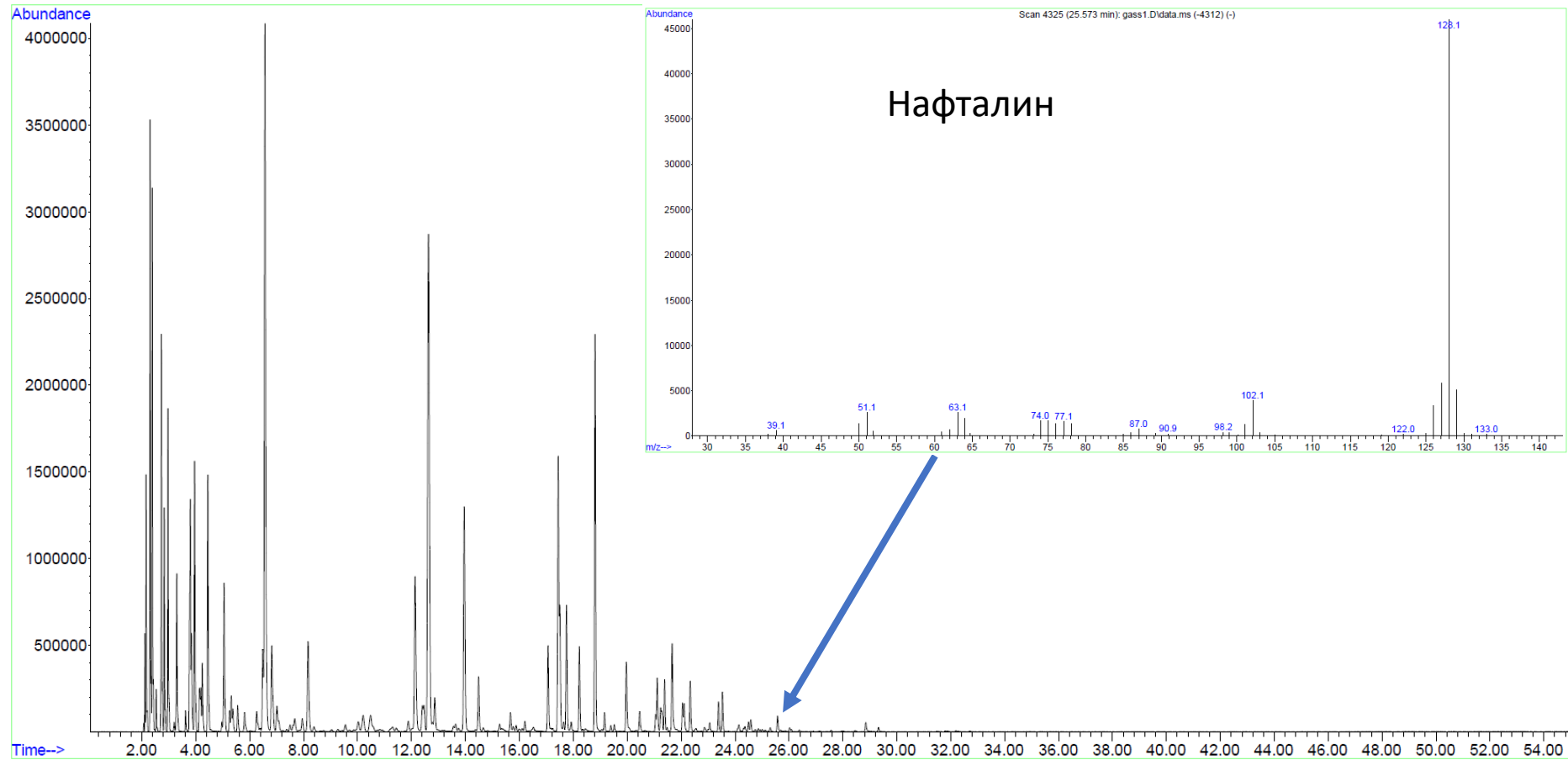
# Хроматограмманың әр нүктесіндегі масс-спектр



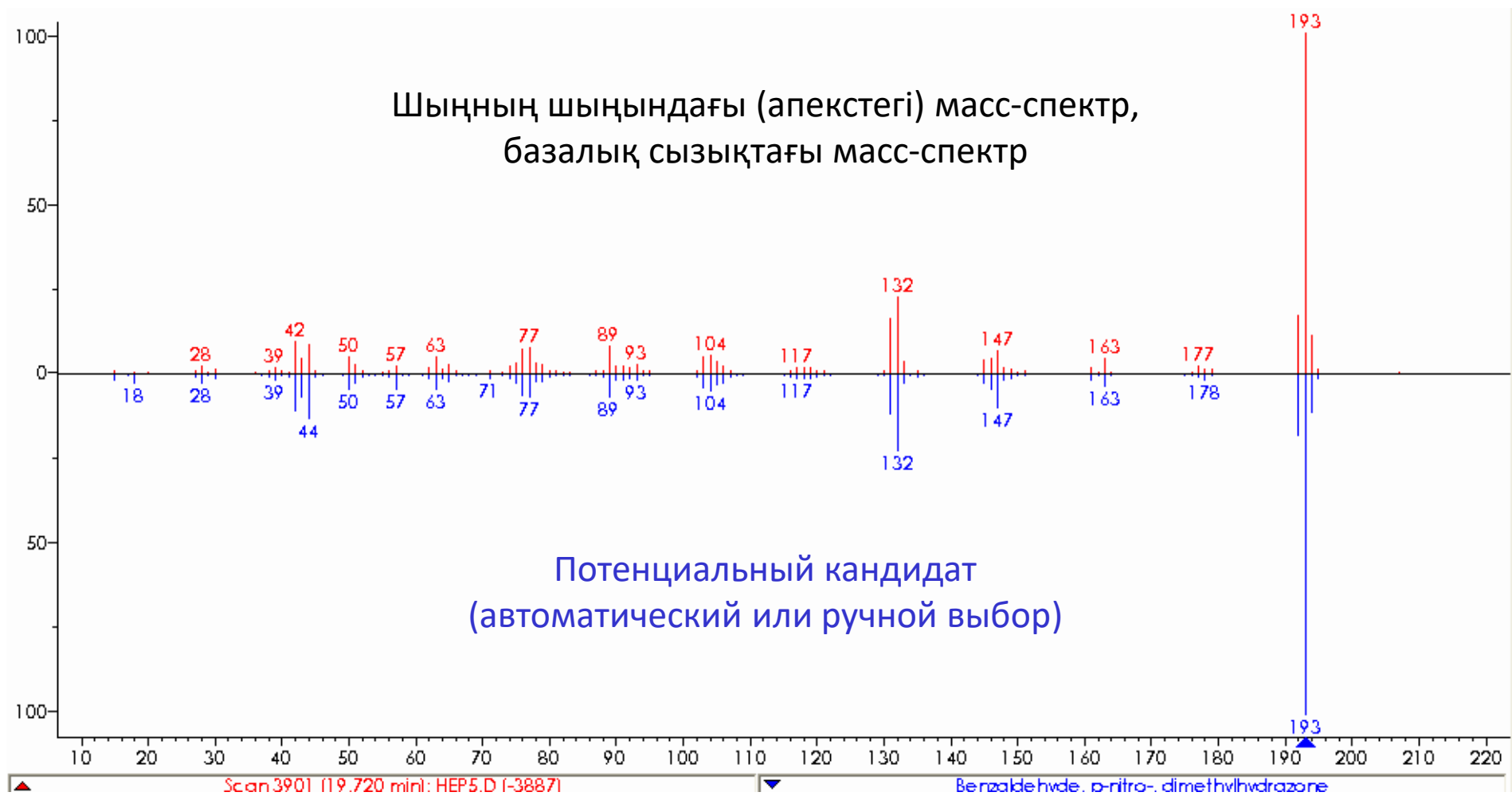
# Хроматограмманың әр нүктесіндегі масс-спектр



# Хроматограмманың әр нүктесіндегі масс-спектр



# Электрондық масс-спектр кітапханаларының көмегімен сәйкестендіру



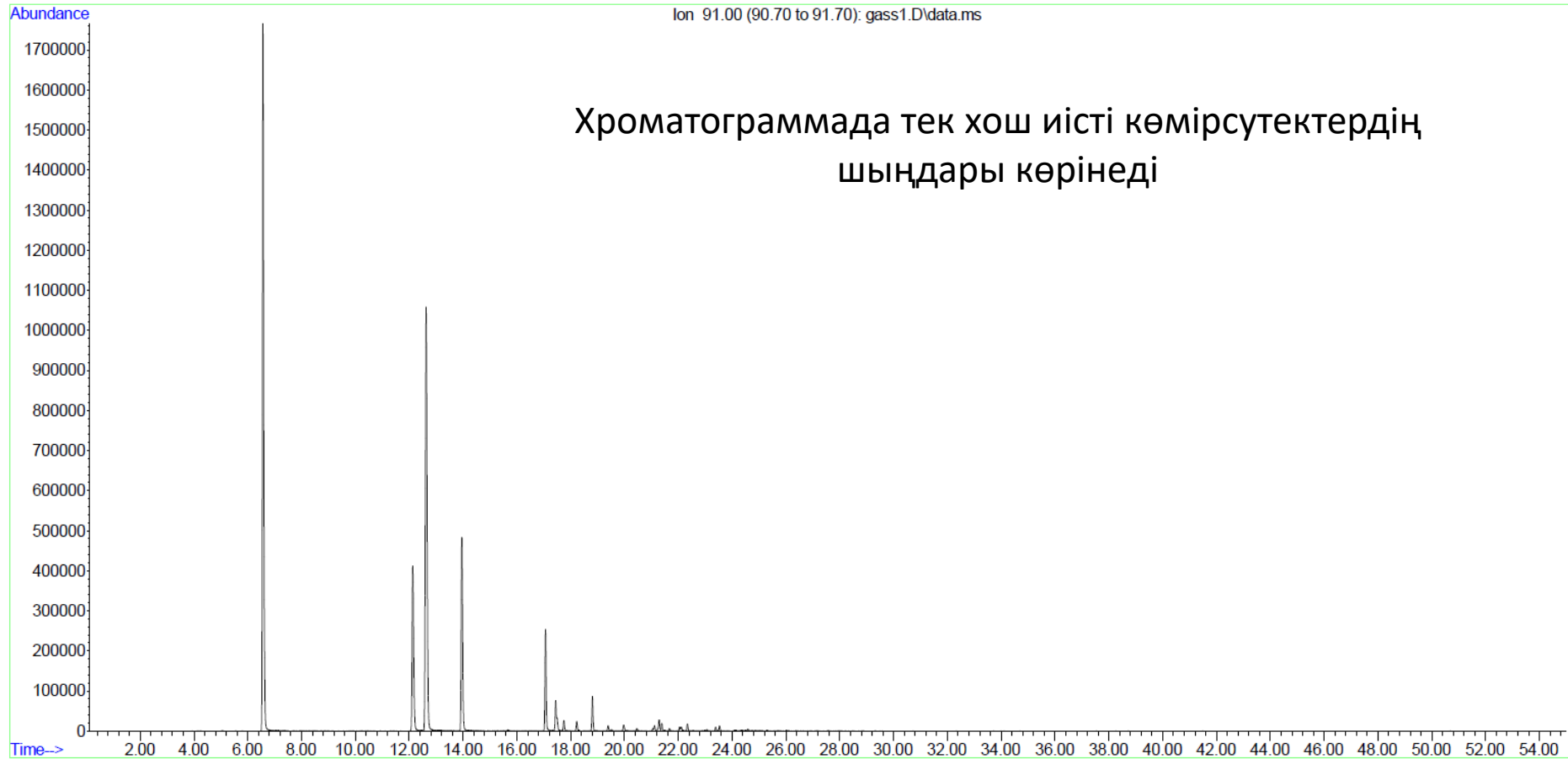
# ГХ-МС әдісі арқылы алынатын мәліметтер

Өлшемі 10000 x 500 болатын үш өлшемді массив (10000-масс – спектрлер саны, 500-әр масс-спектрдегі иондар саны).

Масс-спектрлер саны = сканерлеу жылдамдығы x талдау уақыты

Шын мәнінде, талдау сканерлеу диапазонындағы иондардың әрқайсысы үшін 1000-ға дейін жеке хроматограммаларды (сканерлеу диапазонына байланысты) тіркейді

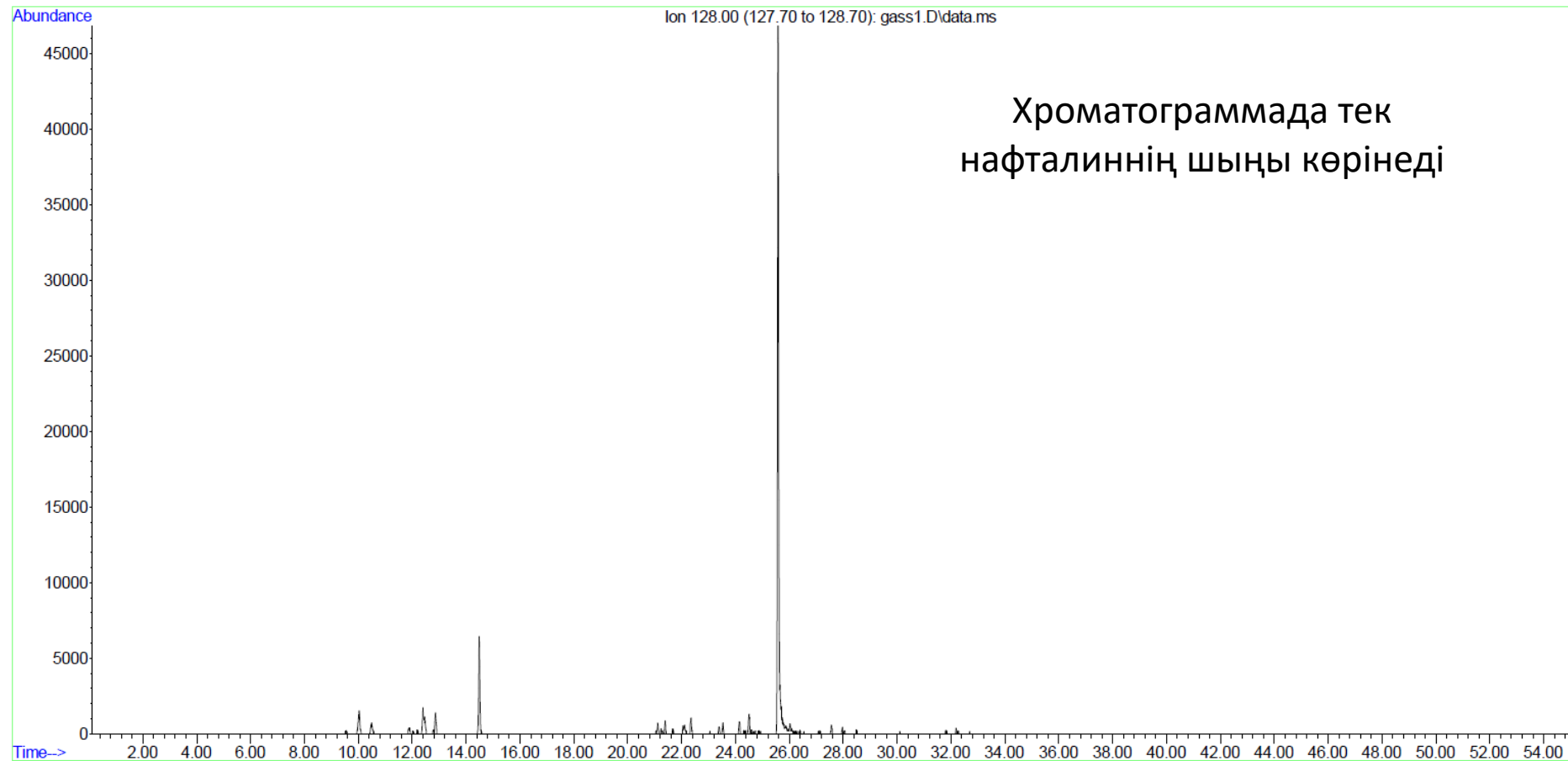
# m/z 91 ионының хроматограммасы



# m/z 57 ионының хроматограммасы



# m/z 128 ионының хроматограммасы





# ГХ-МС негізгі сипаттамалары

- ❖ Бір мезгілде бөлу және сәйкестендіру (мұны орындаудың жалғыз жолы осы)
- ❖ 1 талдаудан қосымша (массивті) ақпарат алу мүмкіндігі
- ❖ Тіркеудің (SIM) режимінде таңдалған ионның өте жоғары сезімталдығы
- ❖ Жоғары сезімталдықпен бір уақытта бірнеше аналитті анықтау мүмкіндігі.

# Детектрлеу тәртібі

Берілген  $m/z$  интервалында сканерлеу:

тиімді сәйкестендіру;

қалыпқа келтірудің сандық талдауы;

жоғары шу;

төмен сезімталдық (>100 пг);

VS

**Таңдалған иондарды бақылау (SIM):**

жоғары селективтілік;

төмен шу;

жоғары сезімталдық (1 пг);

ұсталу уақыты бойынша сәйкестендіру

## НЕМЕСЕ

**Синхронды Sim / Scan**

Барлық көрсетілген артықшылықтар;

Сканерлеу жылдамдығы мен дәлдігі төмен.

# Ең жетілдірілген МС

Жоғары ажыратымдылықтағы МС (ұшу уақыты немесе магниттік сектор):  
иондардың нақты массалары бойынша жоғары сезімталдық және сәйкестендіру

Тандемдік МС (квадруполь-квадруполь, квадруполь-ұшу уақыты): жоғары  
сезімталдық

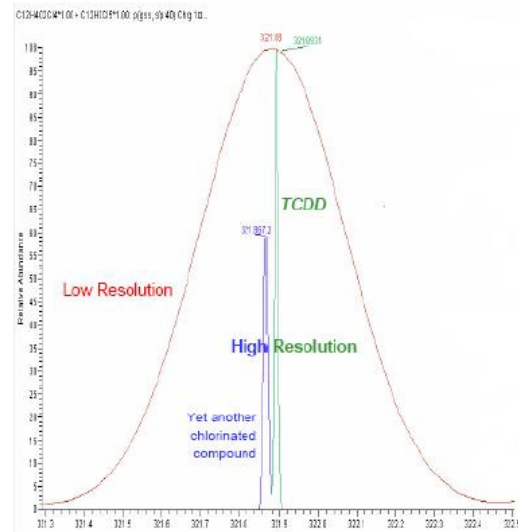
# Үштік квадруполь

Видео «Triple Quadrupole»

[https://www.youtube.com/watch?v=DRO\\_VglHWZg](https://www.youtube.com/watch?v=DRO_VglHWZg)

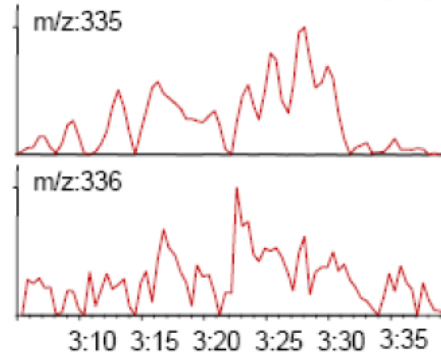
МӨЖ бойынша тапсырма: бейнені қарау және қысқаша  
мазмұнын ұсыну

# Жоғары ажыратымдылықтағы ГХ-МС

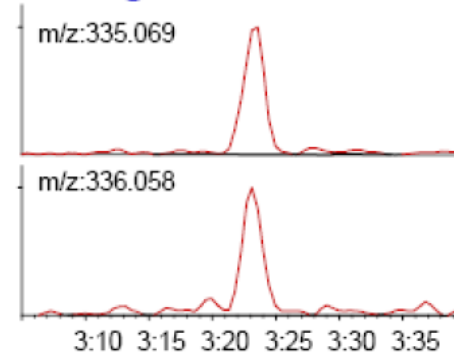


Төмен ажыратымдылықтағы  
МС-пен салыстырғандағы  
айтарлықтай жоғары  
сезімталдық

Low Resolution (Quadrupol)



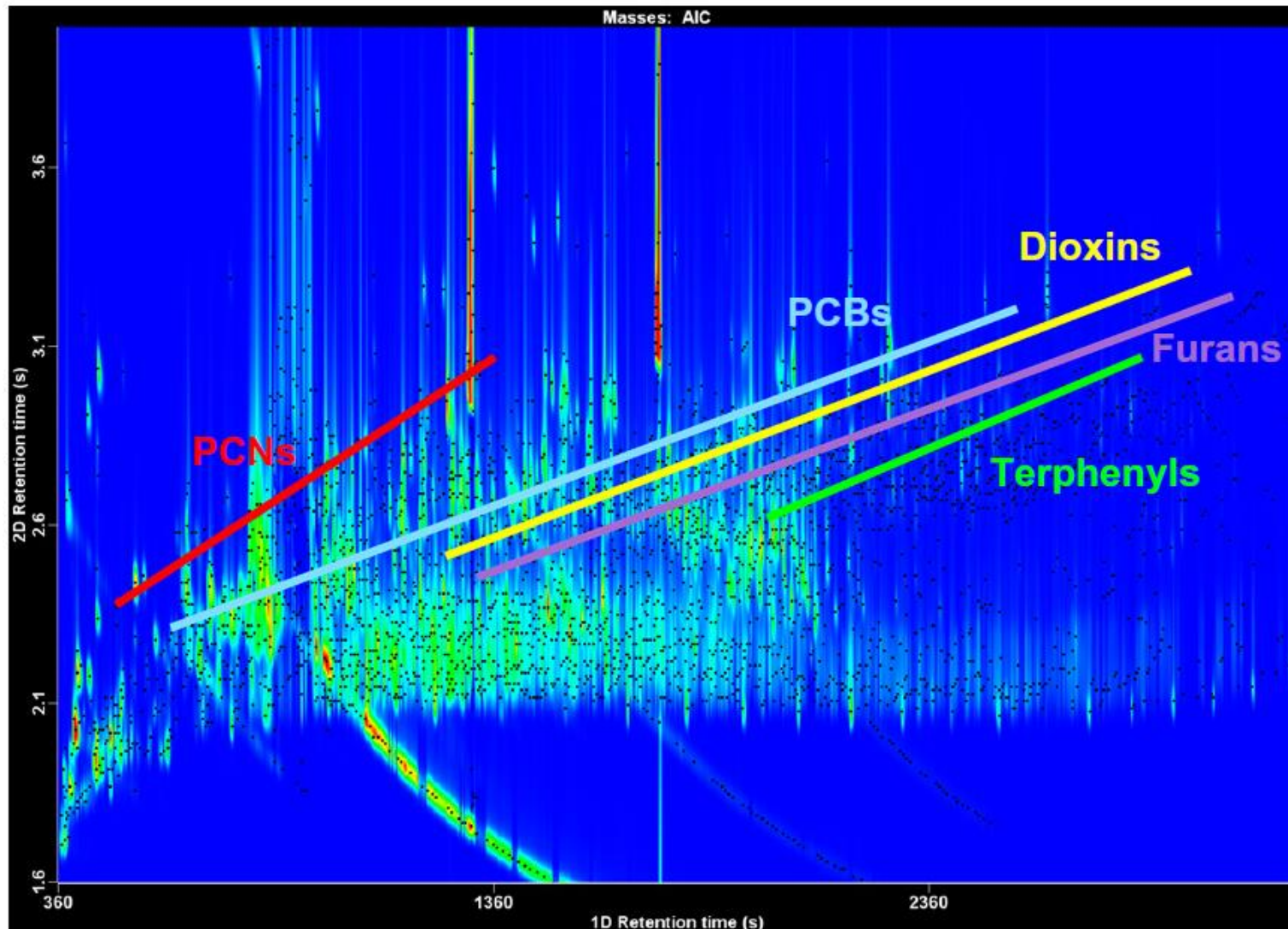
High Resolution



# Жоғары ажыратымдылықтағы масс-спектрометрі бар газды хроматограф



Ұшу уақыты масс-спектрометриялық детекторы бар екі өлшемді газды хроматографияда - бір уақытта мыңнан астам аналитті анықтау



## **Масс-спектрометр детекторымен қандай спектрлік кітапханаларды жеткізуге болады?**

Әдетте, ұлттық стандарттар және технологиялар институтының (National Institute of Standards and Technology-Nist) өнімі болып табылатын NIST'17 тәжірибесінде жиі кездесетін заттардың масс - спектрлерінің кітапханасы (дерекқоры) кешенмен бірге жеткізіледі. Хроматек компаниясы Nist кітапханаларының Ресейдегі жалғыз ресми дистрибьюторы болып табылады және оларды еуропалық немесе американдық бағамен таратады. Шағын ақыға сіз NIST кітапханаларының алдыңғы басылымдарын 2017 жылға дейін жаңарта аласыз.

Негізгі кітапханада келесі ұйымдардың тәжірибесінде жиі кездесетін заттардың спектрлері бар:

NIST-National Institute of Standards and Technology-АҚШ ұлттық стандарттар және технологиялар институты;

EPA-Қоршаған ортаны қорғау агенттігі-Қоршаған ортаны қорғау Басқармасы;

NIH-Ұлттық денсаулық институттары-ұлттық денсаулық сақтау институттары.

Кітапханада заттардың (спектрлердің) қандай да бір бөлінуі немесе құрылымдалуы қарастырылмаған. Атауы, молекулалық массасы және т. б. бойынша іздеу бар, сонымен қатар талдау нәтижесінде алынған спектр бойынша автоматты іздеу жүзеге асырылады.

Кітапхана әлемдегі жетекші өндірушілердің барлық масс-спектрометрлерімен бірге қолданылады.

Осы кітапханадан басқа, Wiley registry of Mass Spectral data, 11th Edition спектрлер кітапханасы жеткізілуі мүмкін, сонымен қатар тәжірибеде жиі кездесетін заттардың спектрлері бар. Оның құрамына NIST кітапханасының спектрлері де кіреді.

Бұл кітапханада заттардың (спектрлердің) қандай да бір бөлінуі немесе құрылымдалуы қарастырылмаған.





**СҰРАҚТАР ???**