



Хроматографияның заманауи аспектілері

Лекция тақырыбы: Масс-спектрометрия: аналитикалық мүмкіндіктері

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

Качественный анализ

- Масс-спектрлерді интерпретациялау кезінде ең өкілді иондар мен оларға сәйкес құрылымдар қолданылады. Сонымен қатар, зерттелетін қосылыстың масс-спектрлері спектрлер каталогымен салыстырылады (әр түрлі қосылыстардың 150 000 спектріне дейін). Сәйкестендіру кезінде белгісіз заттың фрагментация сипаты және болжамды құрылымы бар қосылыс бірдей және спектрлер әрқашан орындалмайтын жақын эксперименттік жағдайларда алынады (мысалы, изомер спектрлері әртүрлі емес болатын). Қалай болғанда да, бір заттың масс-спектрлерінің сәйкес келу ықтималдығы әртүрлі заттардың масс-спектрлеріне қарағанда жоғары.

Библиотеки

Универсальная библиотека NIST 2017 г.

306 622 спектров

Универсальная библиотека Wiley 11th Edition 2016 г

более 775 500 спектров

Библиотека наркотических, лекарственных веществ и их метаболитов 2011 г

около 8 500 спектров

Библиотека дизайнерских наркотиков 2019 г.

28 032 спектров

Библиотека пестицидов 2016 г.

1300 спектров

Информационно-поисковая система АИПСИН АнтиНаркотики



Какие библиотеки спектров могут поставляться с масс-спектрометрическим детектором?

Как правило, с комплектом прибора поставляется библиотека (база данных) масс-спектров веществ, наиболее часто встречающихся в практике, **NIST'17**, которая является продуктом Национального института стандартов и технологий (**National Institute of Standards and Technology - NIST**).

Основная библиотека содержит спектры веществ, наиболее часто встречающихся в практике следующих организаций: **NIST** - National Institute of Standards and Technology - Национальный институт стандартов и технологий США; **EPA** - Environmental Protection Agency - Управление по охране окружающей среды; **NIH** - National Institutes of Health - Национальные институты здравоохранения.

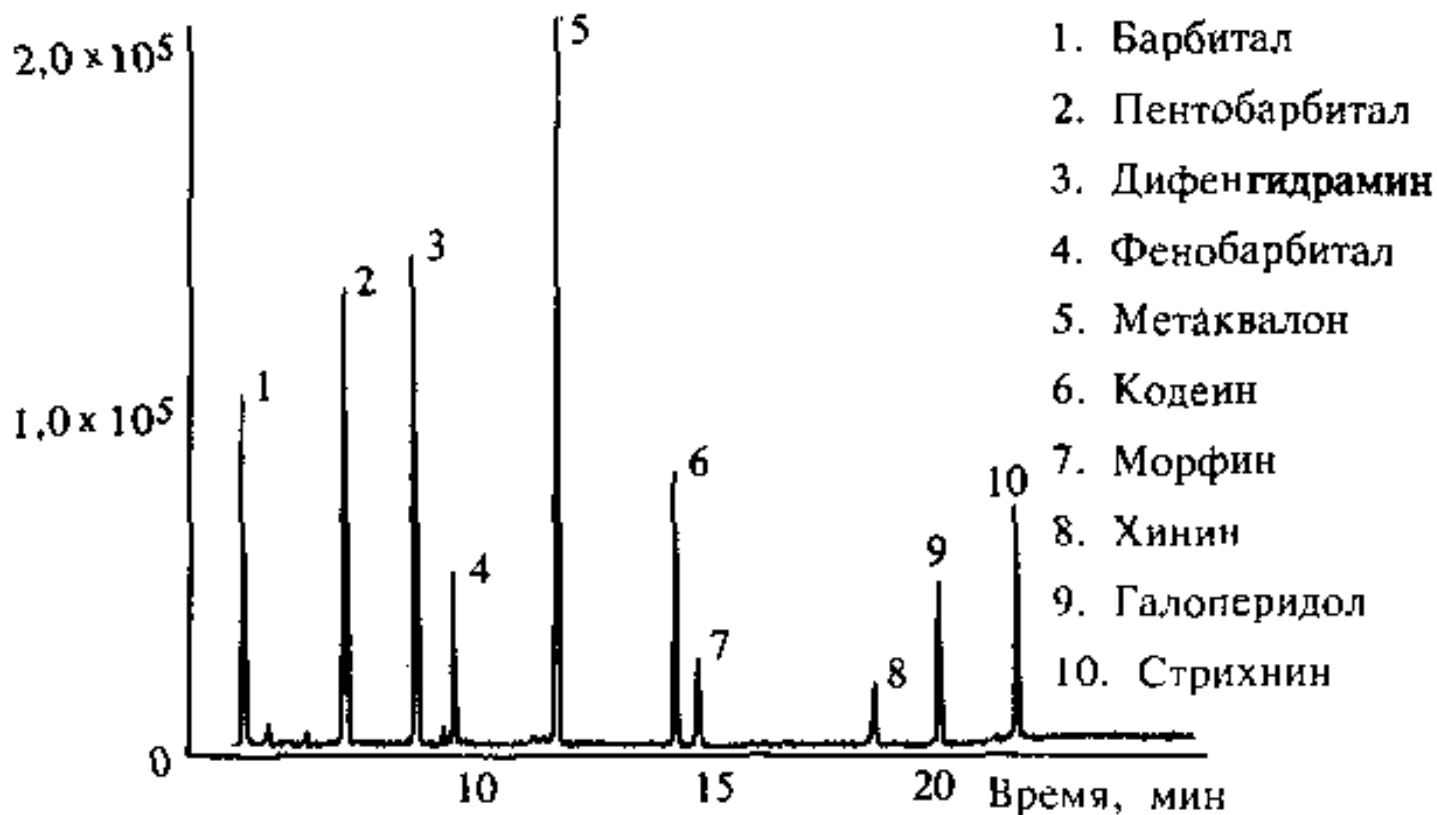
Какого-либо деления или структуризации веществ (спектров) в библиотеке не предусмотрено. Есть поиск по названию, молекулярной массе и т.д. Также реализован автоматический поиск по полученному в результате анализа спектру. Библиотека используется со всеми масс-спектрометрами от ведущих производителей в мире.

Кроме этой библиотеки, может быть поставлена библиотека спектров **Wiley Registry of Mass Spectral Data, 11th Edition**, также содержащая спектры веществ, наиболее часто встречающихся в практике. В ее состав также входят и спектры из библиотеки NIST. Какого-либо деления или структуризации веществ (спектров) в данной библиотеке также не предусмотрено. Более подробную информацию о поставляемых библиотеках ищите в разделе [Библиотеки масс-спектров](#).

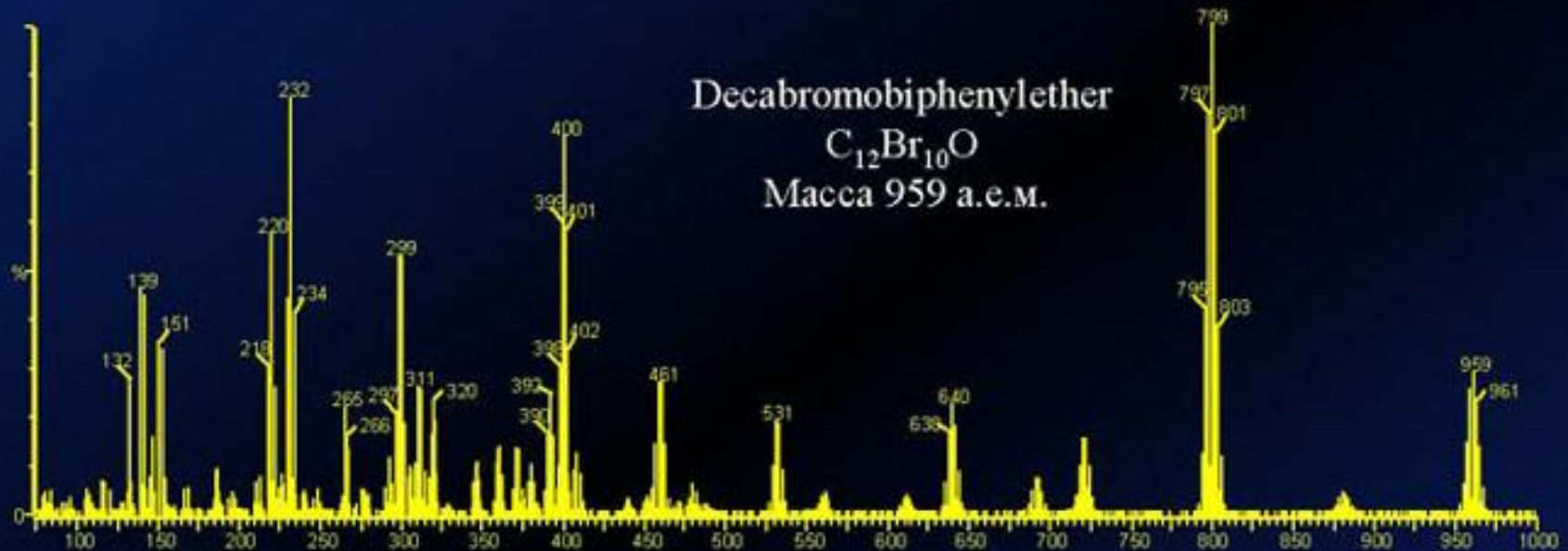
Сандық талдау

- *Заттық* және *элементтік* талдау болуы мүмкін.
- Органикалық қосылыстардың қоспаларын сандық талдау көбінесе масс-спектрдің күрделілігімен шектеледі.
- Сондықтан **МС әдісі** хроматография мен капиллярлық аймақтық электрофорездің әртүрлі түрлерімен **біріктіріледі**.
- 1) заттық талдау үшін ГХ қолданылады
- Хроматография кезінде белгілі бір массалық санмен шыңның қарқындылығы уақыт бойынша жазылады
- Нәтижесінде детектор сигналының хроматографиядағы сияқты уақытқа тәуелділігі пайда болады

- Масс-хроматограмманы құру үшін әр жазылған масс-спектрден бірнеше иондар шыңдарының қарқындылығын алады және сол қарқындылықтардың ұсталу уақытына сәйкес келетін масс-спектр санына тәуелділігін сызады



Масс-спектр на TRACE MS

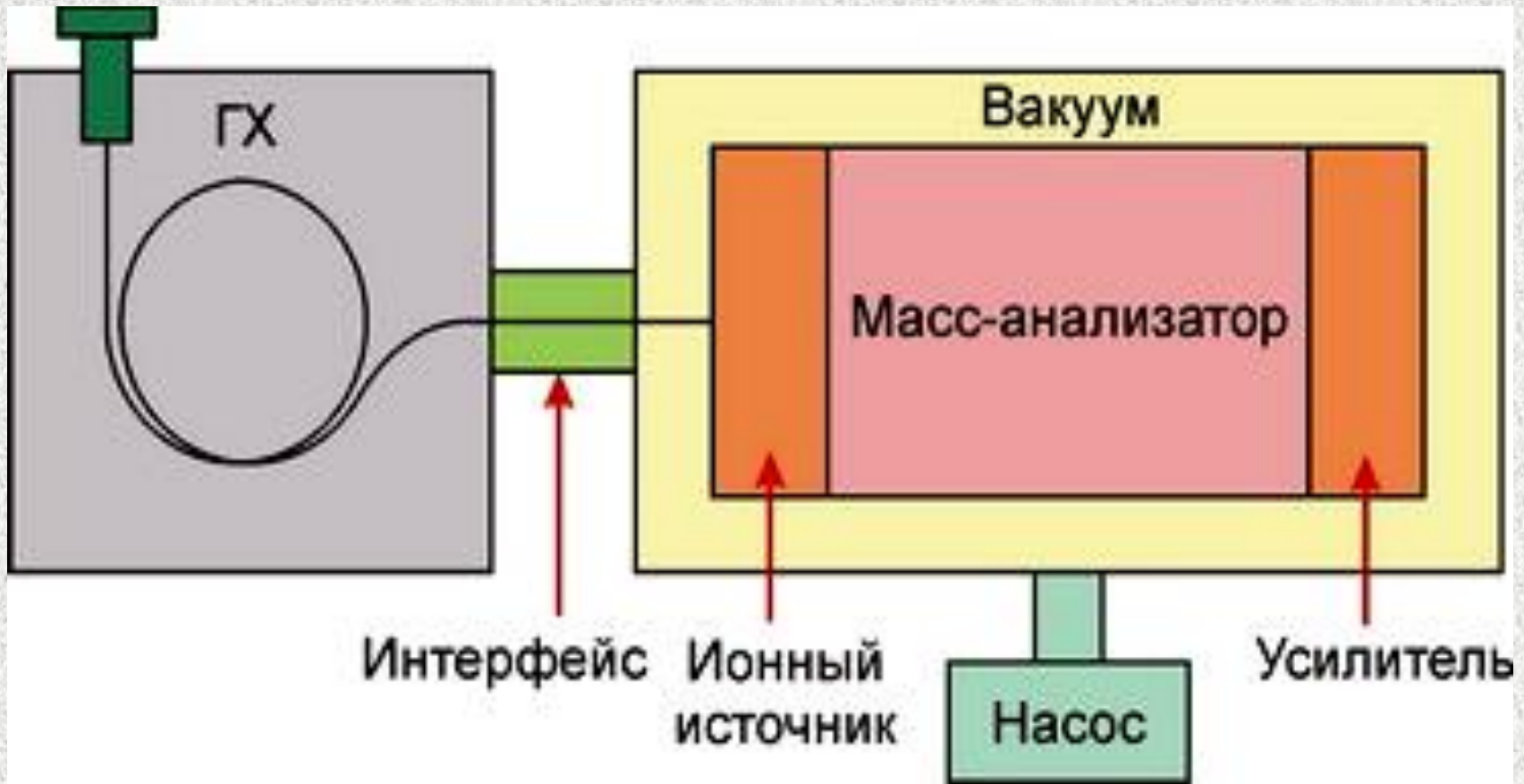


Только на очень хорошем квадрупольном хромото-масс-спектрометре можно получить такой масс-спектр соединения, элюируемого из колонки при 350°C.

И такой хромото-масс-спектрометр есть. Это Finnigan TRACE MS

- 2) бөлу әдісі мен МС-анықтаудың үйлесімі **тандемдік МС** түрінде мүмкін болады
- Бір масс-спектрометр олардың қоспасының масс-спектрінен жеке заттардың молекулалық шыңдарын оқшаулауға қызмет етеді
- Екіншісі - бөлінген заттарды бөлшектеп және одан әрі оларды сәйкестендіреді
- 3) масс-спектр бойынша тікелей талдау әдісі

Ол үшін анықталған компоненттің шыңы мен ішкі стандарттың қарқындылығы өлшенеді - бұл әдетте анықталған заттың изотоппен белгіленген түрі немесе оның гомологы.

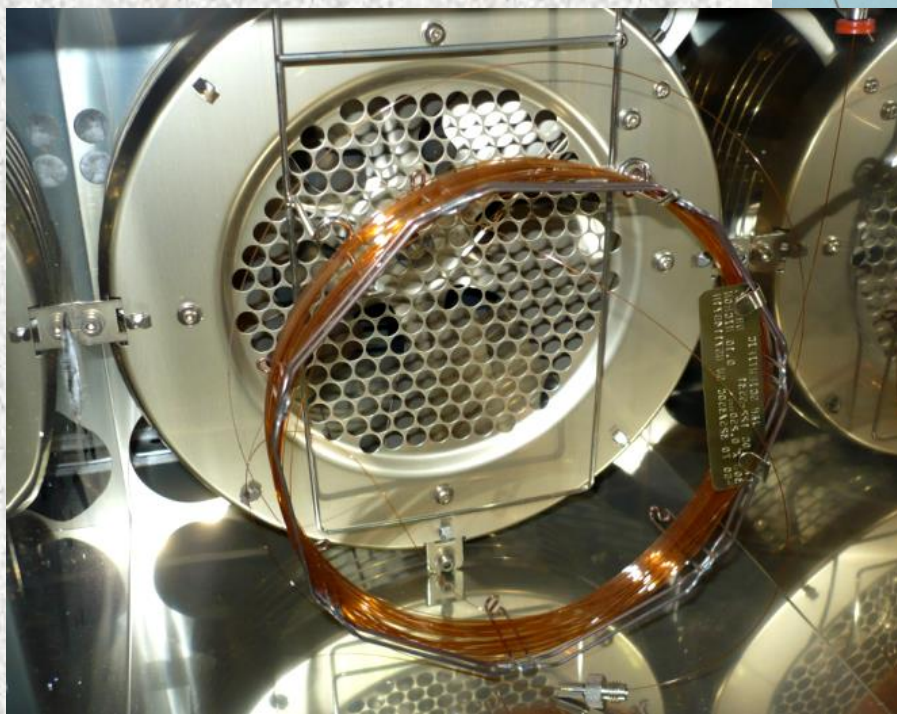
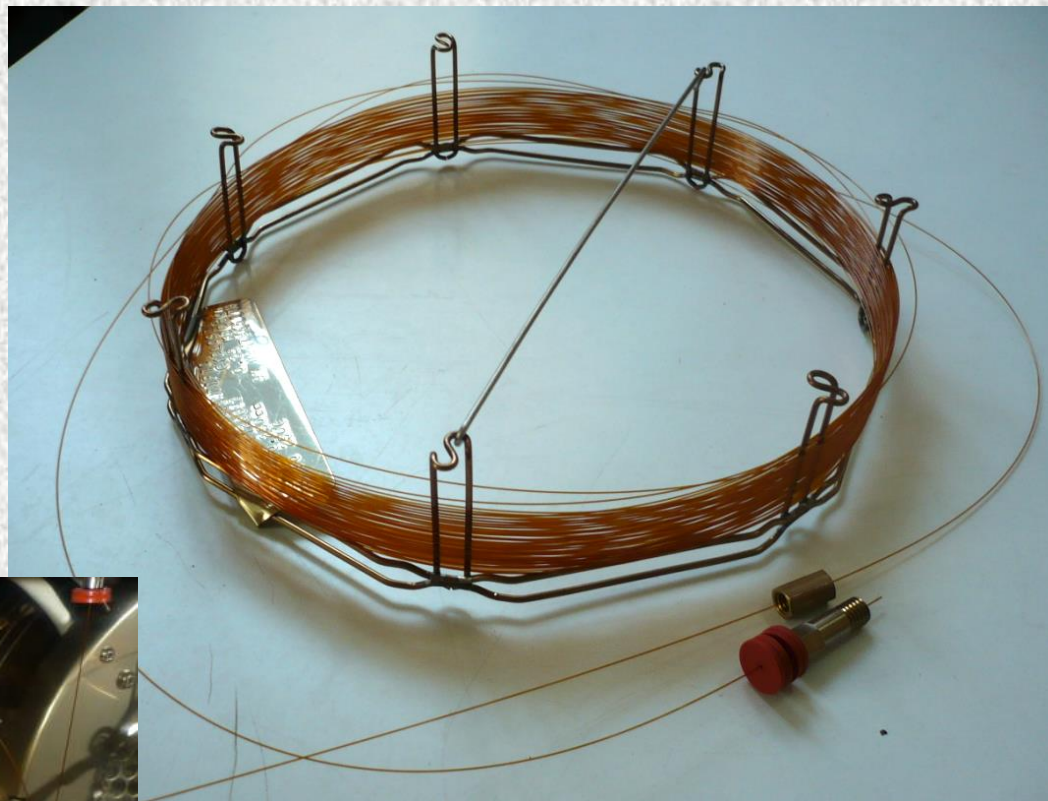


Газды хромато-масс-спектрометрдің схемасы



ГАЗДЫ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРЛЕР

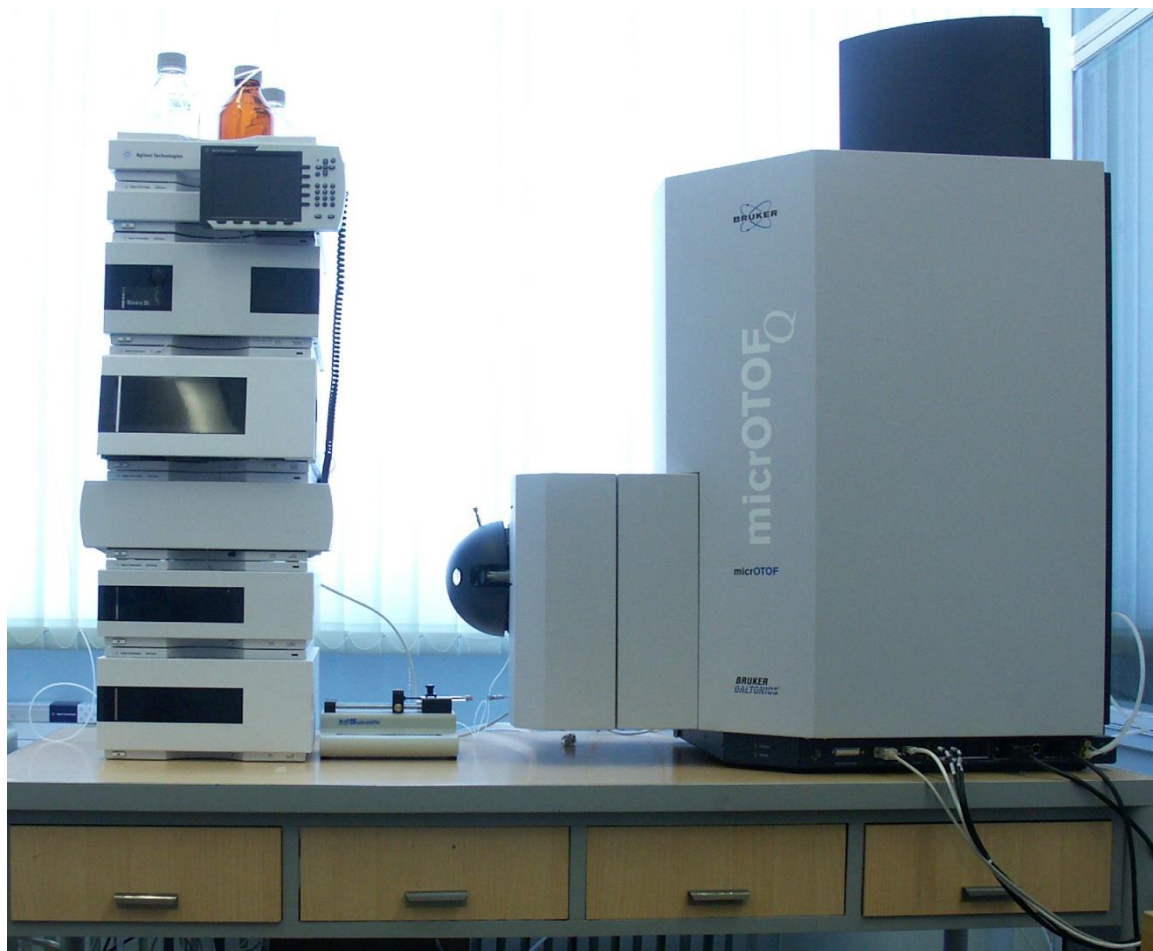
**Жалпы мақсаттағы HP-5MS
капиллярлық газды
хроматографиялық бағана,
ұзындығы 30 м, ішкі диаметрі 0,25
мм, сыртқы диаметрі 0,30 мм**



**Хроматографқа HP-5MS
капиллярлық газды
хроматографиялық бағана
орнатылған**

Газды хромато-масс-спектрометрлердің мүмкіндіктері

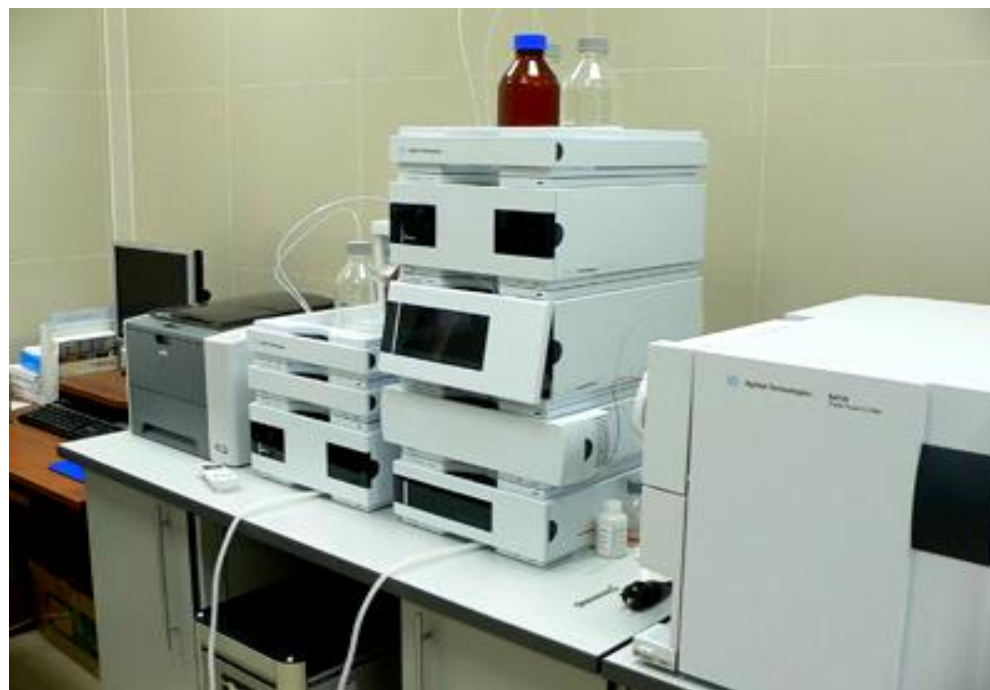
1. Үлгіні/үлгі сериясын автоматты түрде енгізу.
2. Өлшенетін масса диапазоны 10-нан 850 а.м.б.-не дейін.
3. Хроматографиялық баған температурасының бағдарлама арқылы -50-ден 400°C - ға дейін өзгеруі .
4. Ерітіндідегі заттың құрамын талдау.
5. Жеңіл қайнаған үлгілерді талдау мүмкіндігі (олардың қайнау температурасы еріткіштің қайнау температурасынан төмен).
6. Тым тар мамандандырылған міндеттер үшін хроматографиялық бағанды таңдау мүмкіндігі: мұнай өнімдерін, дәрілік препараттарды, оптикалық изомерлерді және т.б. талдау.
7. Басқа модульдерді қосу мүмкіндігі (мысалы, термоаналитикалық қосымшаларды).



- Agilent 1100 сұйық хроматографы ажыратымдылығы жоғары BRUKER microTOFQ ұшу масс-спектрометрімен біріктірілген

СҰЙЫҚТЫҚТЫ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ

Хромато-масс-спектрометрияның тағы бір нұсқасы - жоғары тиімділікті сұйықтық хроматографиясы мен масс-спектрометрияның үйлесімді біріктірілуі. Бұл әдіс газды-сұйық хроматография әдісімен талдауға болмайтын қиын ұшатын, полярлы заттардың қоспаларын талдауға арналған. Бұл жағдайда сұйық ағынның бір бөлігі диаметрі бірнеше микрон болатын капилляр арқылы өтеді, нәтижесінде тамшылар пайда болады, содан кейін еріткіштің көп бөлігі буланып, қалғаны затпен бірге ион көзіне түсіп, иондау көзінің аймағына түседі



Сұйықтықты хромато-масс-спектрометрлердің мүмкіндіктері

1. Үлгіні автоматты түрде және қолмен енгізу/
Үлгілер сериясы.

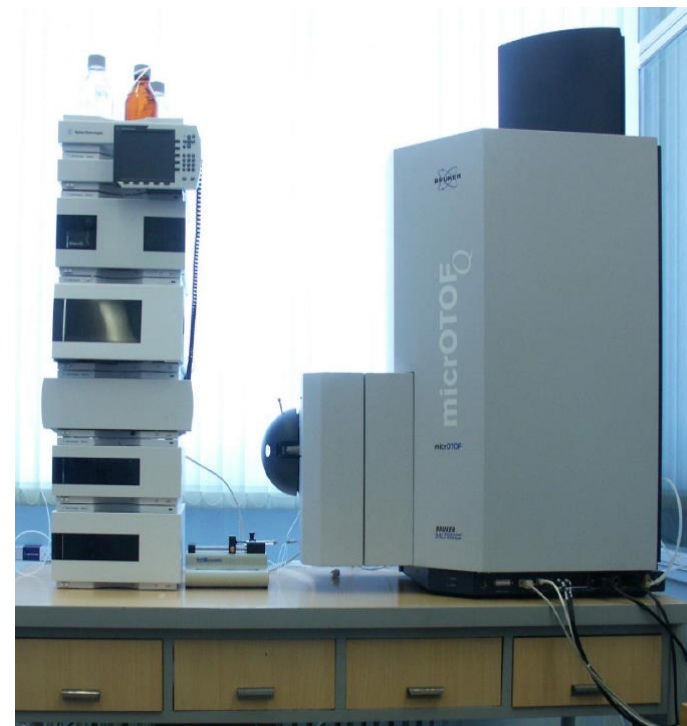
2. Өлшенетін масса диапазоны 20 дан
20000 а.м.б. және одан да жоғары.

3. Хроматографиялық бағанның
температурасының бағдарламаланып
өзгеруі
еріткіштің қайнау температурасына дейін
(әдетте 25- 100 ° C).

4. Ерітіндідегі
Заттарды - сұйық сынамаларды талдау.

5. Полимерлерді, олигомерлерді, биологиялық
объектілерді, полярлық қосылыстарды,
құрамында көптеген ОН- және басқа ионгендік топтар бар заттарды және т.б., яғни газ
хроматографының хроматографиялық бағанынан өтпейтін заттарды талдау мүмкіндігі.

6. Тым тар мамандандырылған міндеттерді шешу үшін хроматографиялық бағанды
таңдау мүмкіндігі: мұнай өнімдерін, хош иісті қосылыстарды, полярлы заттарды, дәрі-
дәрмектерді талдауда және т. б..



• **Элементтік талдау**

- Үлгілерді иондау үшін электр ұшқыны, индуктивті байланысқан плазма (ИСП), жану разряды қолданылады.
- Ұшқын иондануы қатты сынамалар үшін қолданылады, Қос фокусталған масса анализаторы қолданылады.
- Анықтаудың абсолютті шегі-10-12 г, бір уақытта 60-70 элементті анықтауға болады.
- ИСП немесе жану разрядын пайдаланған кезде квадрупольды масс-анализаторлары қолданылады.
- ИСП-сы бар МС - кез келген элементтерді (m/z -3-тен басталатын) және миллионның 0,1-10 шекті бөлігін анықтауға мүмкіндік беретін ерітінділерді талдаудың өте маңызды әдісі (10^{-5} – $10^{-3}\%$).

Әдістің аналитикалық мүмкіндіктері

- Бұл ядролар мен атомдардың массаларын анықтауға және табиғаттағы изотоптардың таралуын бағалауға мүмкіндік береді.
- Негізгі және еншілес сәулелену изотоптарының массаларының ара-қатынасы бойынша тау жыныстарының, археологиялық және басқа объектілердің жасы анықталады.
- МС - тің қолданылуы:
- қатты бейорганикалық заттар мен материалдарды элементтік талдау үшін;
- молярлық массаны анықтауды қоса алғанда, органикалық қосылыстардың құрылымын анықтау және анықтау;
- қатты денелер беттерінің құрамы мен құрылымын зерттеу үшін (жергілікті, қабатты және фазалық талдау).

- МС-ке тән сипаттамалар
- Үлгінің шағын мөлшерлерін пайдалану (1 мг және одан аз).
- Жоғары сезімталдық:
 - периодтық жүйенің барлық элементтері 10^{-12} г сезімталдықпен анықталады ;
 - лазерлік иондану көздерін пайдалану кезінде 10^{-19} г сезімталдыққа қол жеткізіледі.
- Әмбебаптық - элементтерден бастап күрделі ақуыз молекулаларына дейінгі объектілердің кең ауқымын талдау мүмкіндігі.
- Жоғары таңдамалылық және селективтілік.
- Масс-спектрометрияның кемшілігі: бұл деструктивті талдау әдісі және одан әрі талдау немесе синтездеу үшін қолданылатын үлгіні қалпына келтіру мүмкін емес.

Области применения МС

- Атом энергетикасы
- Археология
- Мұнай химиясы
- Геохимия (изотоптық геохронология)
- Агрохимия
- Химия өнеркәсібі
- Жартылай өткізгіш материалдарды, аса таза металдарды, жұқа қабықшалар мен ұнтақтарды (мысалы, U және СЖЭ оксидтері) талдау
- Фармацевтика - өндірілетін дәрі-дәрмектердің сапасын бақылау және жалғандықтарды анықтау
- Медициналық диагностика
- Биохимия - ақуыздарды анықтау, дәрілік заттардың метаболизмін зерттеу

Аналитический контроль в ядерной энергетике

- Атом энергетикасының әртүрлі аспектілерінде изотоптық және элементтік масс-спектрометрияның негізгі қолданылуы:
- 1. **Ядролық отынды әзірлеу және өндіру** - бөгде элементтердің қоспаларын және ыдырайтын материалдардың изотоптық құрамын, атап айтқанда уранның гексафторидінің изотоптық қатынастарын талдау және анықтау үшін.
- 2. **Қайта пайдалану үшін екінші реттік ядролық отынды қайта өңдеу** - МС-дан басқа ешқандай әдістермен отынның регенерация дәрежесін анықтау мүмкін емес.
- Табиғи таралуы бар уранмен немесе кедейленген уранмен сұйылту жаңа отын өндірісі сияқты изотоптық құрамды бақылауды қажет етеді. Алайда, ^{232}U , ^{233}U , ^{234}U , ^{236}U изотоптарының және бірқатар техногендік элементтердің, мысалы, Технеций (Тс), плутоний (Pu) құрамының өте төмен деңгейіне қосымша мұқият бақылау жүргізу қажет болады, олардың пайда болуына реактордағы материалдар себеп болады.

- **3. Ядролық материалдардың қалдықтарын сақтау** - сақтау кезінде дозиметриядан басқа, изотоптық/элементтік құрамы бойынша да бақылау жүргізілуі тиіс, ол үшін МС таптырмас әдіс болып табылады.
- **4. Бөлінетін материалдардың шығу көздерін анықтау**
- Егер материалдардың мажорлы (негізгі) компоненттері (мысалы, уран немесе плутоний), әдетте, шығу көзі туралы ақпарат бере алмаса, онда микро қоспалар деңгейіндегі минорлы (кіші) компоненттер технологиялық процестердің немесе кен орындарының іздері болып табылады.
- Ақпараттық сипаттамалар - бұл микрокомпонентті қоспа құрамы да, және осы компоненттердегі изотоптардың қатынасы да болып табылады.

- **5. Қоршаған ортаны бақылау**

- Қоршаған ортаға әсері - радионуклидтер мен улы элементтердің ауаға, топыраққа, суға, өсімдіктерге енуі.
- Масс-спектрометрия әдістері қоршаған орта объектілеріндегі осы элементтердің құрамын өте аз мөлшерде де анықтауға мүмкіндік береді, қоршаған орта объектілеріндегі элементтердің изотоптық қатынастарын анықтау ластану көзі және олардың ену уақыты туралы ақпарат алуға мүмкіндік береді.
- Бір көрнекті мысал. 1986 жылдан бастап Англияның жылдық ағаш сақиналарындағы ^{90}Sr өлшемдері (Стронций-90 изотопы радиоактивті және ядролық жарылыстар мен атом электр станцияларындағы апаттар нәтижесінде пайда болады) Чернобыль апаты кезіндегі радионуклидтер шығарындыларының қоршаған ортаға диссипациясын бағалауға мүмкіндік береді.

Диссипация - бұл қандай да бір процесс немесе құбылыс арқылы қоршаған ортаға қанша энергия немесе жылу бөлінетінін немесе сіңетінін өлшеу.

- 6. Ыдырайтын материалдардың тірі организмдерге әсерін бақылау
- Тірі организмдерде ыдырайтын материалдардың болуын анықтау өте жоғары сезімталдықты қажет етеді, сонымен қатар талдау ең күрделі биологиялық матрицалардың қатысуымен жүргізілуі керек.
- Элементтік және изотоптық құрамды талдау радионуклидтердің немесе техногендік элементтердің адам ағзасына, жануарларға немесе азық-түлікке түсу көзін анықтауға, тірі организмдерге әсер ету механизмін анықтауға мүмкіндік береді

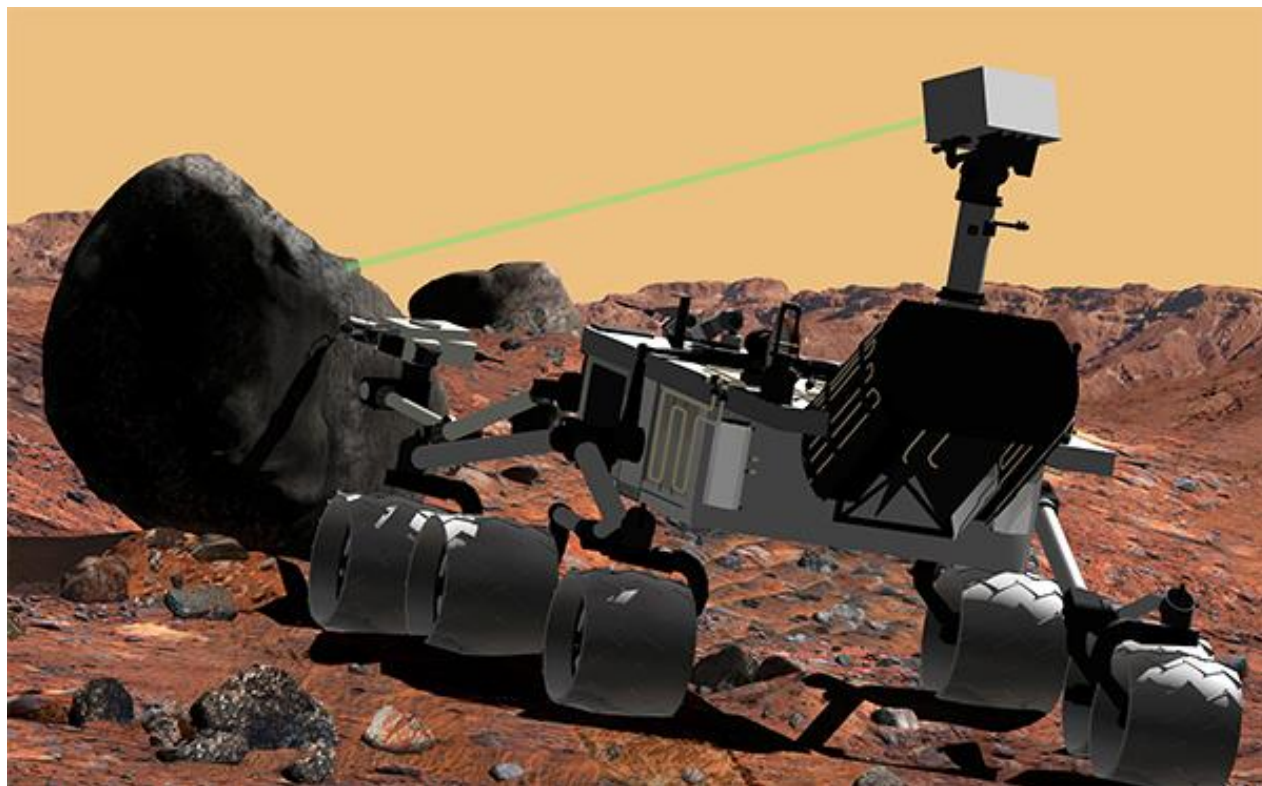
- МС тасқа айналған қалдықтарды зерттейді

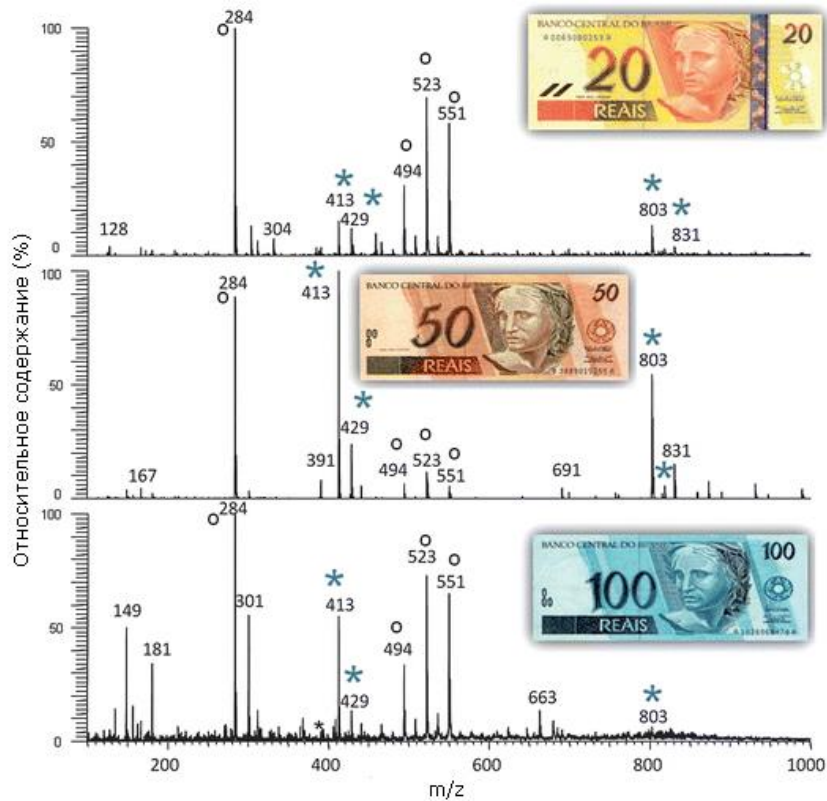


- МС наноалмаздарды зерттеуге көмектеседі



- МС өткен ғасырдың жетпісінші жылдарында, Викинг бағдарламасы кезінде Марс топырағын талдау үшін қолданылды





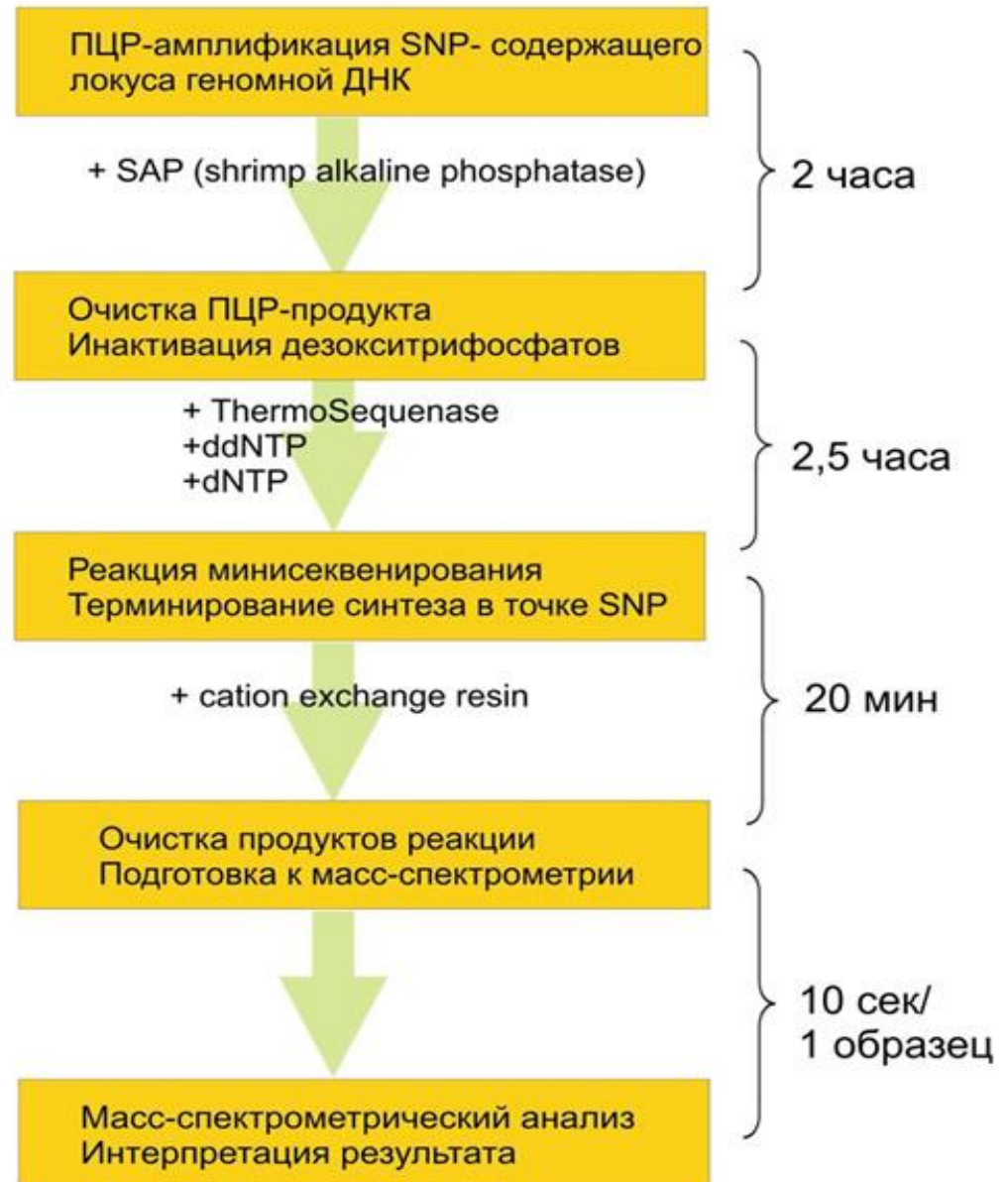
- **Масс-спектрометрия әдісі контрафактілік бағалы қағаздарды анықтауға мүмкіндік береді**

- МС-респираторлы газдарды талдаудың экспрессті әдісі

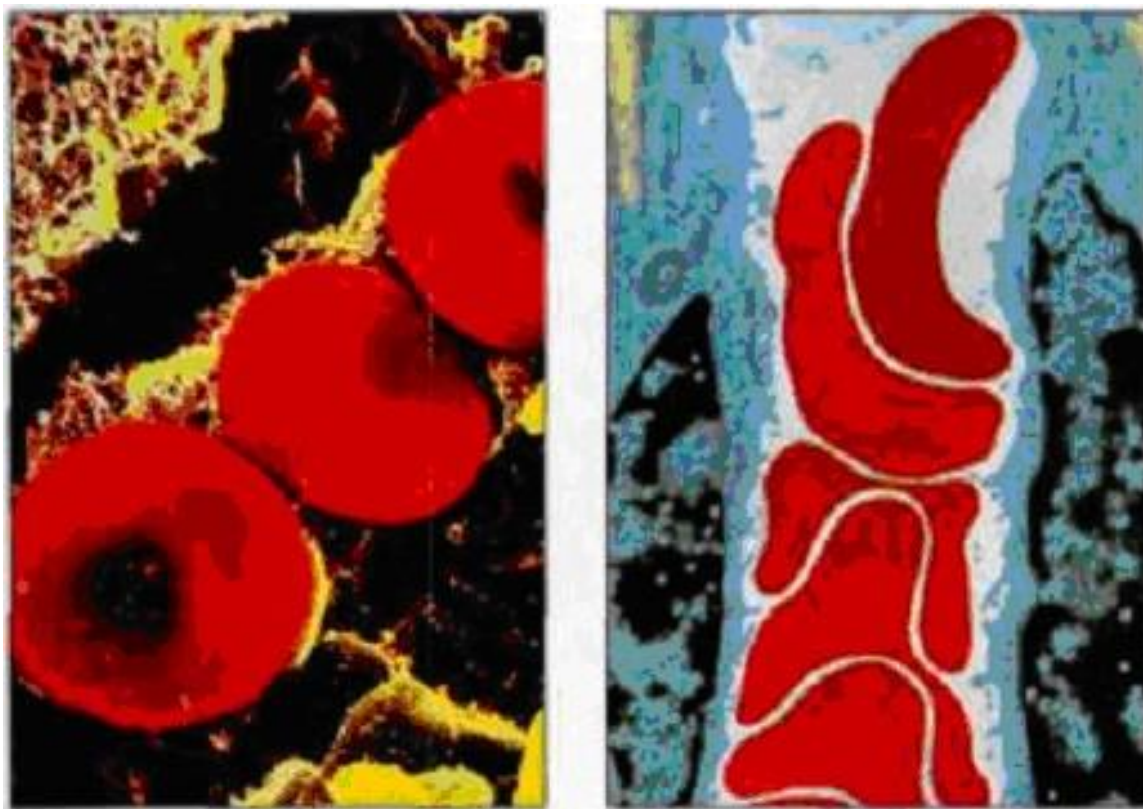


- Табиғи таралуымен салыстырғанда тұрақты ^{13}C изотобының жоғары мөлшері бар сынақ мочевиасын қабылдағаннан кейін шығарған адам демінен $^{13}\text{CO}_2$ -ні МС - тіркеу негізінде қант диабетін диагностикалау

- Жаңа туған нәрестелердің ДНҚ гемаскрині – бұл олардың тұқым қуалайтын ерекшеліктерінің (генетикалық полиморфизм) диагностикасы



- Хромато-МС - созылмалы лейкомиямен ауыратын науқастарда биомаркер бола алатын белгілі бір ақуыздардағы (гистондардағы) өзгерістерді бақылау әдісі





СҰРАҚТАР ???