



## Хроматографияның заманауи аспектілері

**Лекция тақырыбы: Масс-анализаторлар**

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



# Масс-анализаторлар

- **Масс-анализатор** –  $m/z$  қатынасына сәйкес иондарды бөлуге арналған құрылғы
- Динамикалық масс-анализаторлардың 10-нан астам түрі бар
- Масс-анализаторлардың негізгі түрлері:
  - магниттік;
  - квадрупольды;
  - ұшу уақытты;
  - "иондық тұзақ".

Блок-схема масс-спектрометра



- 1 – система ввода образца
- 2 – источник ионизации с ускорителем ионов
- 3 – масс-анализатор (устройство для разделения ионов)
- 4 – детектор
- 5 – измерительное или регистрирующее устройство
- Чтобы исключить соударение ионов с другими атомами или молекулами, анализ происходит в вакууме (в ионизаторе давление  $10^{-3} - 10^{-4}$  Па, в масс-анализаторе -  $10^{-3} - 10^{-8}$  Па)

- **Магниттік масс-анализаторда** иондарды бөлу үшін біртекті магнит өрісі қолданылады. Физика заңдарына сәйкес магнит өрісіндегі зарядталған бөлшектердің траекториясы қисық, қисықтық радиусы олардың массасы мен зарядына байланысты

- $z$  – ион заряды,  $r = \frac{1}{H} \sqrt{2U_0 m / z}$
- $m$  – ион массасы,
- $U_0$  – жеделдету потенциалы,
- $H$  – магнит өрісінің қарқындылығы



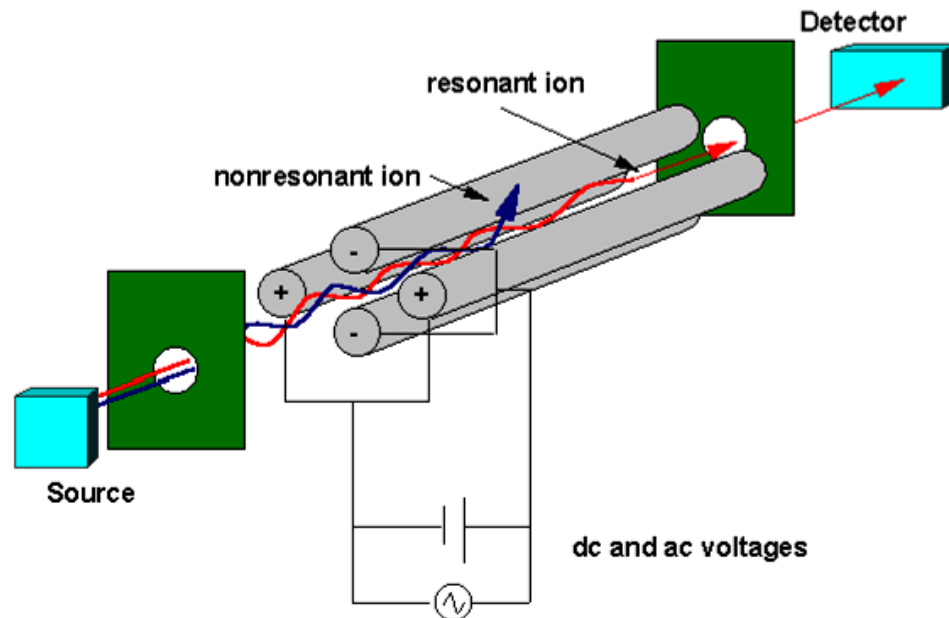
Сурет. Электрондық соққы әдісімен иондаудың және иондардың массалары бойынша масс-анализаторда бөлінуінің схемасы

Дәл осы факт иондардың массаларын талдау үшін қолданылады.

Магниттік масс-спектрометрлердің артықшылығы:

- жоғары ажыратымдылық,
- сезімталдық,
- анықталатын массалардың үлкен диапазоны.
- **Негізгі кемшілігі** - құрылғылар мөлшерінің үлкендігі және құнының жоғарылығы.

- Квадрупольды масс-анализаторда иондық сәуле төрт параллель электродтар арасындағы кеңістікке бағытталады.
- Бұл тот баспайтын болаттан жасалған стержень-түтіктер (0,6 x15 см), қарама - қарсы штангалардың диагональ бойынша бір жұбы оң зарядталған, екіншісі теріс зарядталған.
- Бір уақытта электродтарға жоғары жиілікті айнымалы кернеу беріледі.



Резонанстық иондар: тұрақты және олардың құрылымы мен тұтастығын сақтай отырып, молекулалар иондалған кезде түзіледі. Әдетте газ фазасындағы электронды иондану (EI) немесе сұйық немесе қатты фазадағы матрицалық иондану (MALDI) лазерлік десорбциясы сияқты иондану әдістерін қолдану арқылы түзіледі. Олар молекуланың тұрақты фрагменттері болып табылады және оның құрылымын анықтау және идентификациялау үшін пайдаланылуы мүмкін.

Резонанстық емес иондар: уақытша және тұрақсыз. Олар молекулалар иондалған кезде түзілуі мүмкін, бірақ энергия шегінен төмен фрагменттерге немесе иондарға тез ыдырайды. Әсіресе электроспрей (ESI) немесе атмосфералық қысым арқылы химиялық иондану (APCI) сияқты иондау әдістерін қолданған кезде. Олар әдетте тұрақты емес, бірақ молекулаларды сапалы және сандық талдау үшін пайдаланылуы мүмкін.

"dc and ac voltages« – бұл "тұрақты және айнымалы ток кернеуі",  
(dc –direct current, ac – alternating current)

- Электр өрістерінің әсерінен зарядталған бөлшектер тербеліске ұшырайды және айнымалы өрістің жиілігі мен амплитудасының белгіленген мәні бойынша тек белгілі бір  $m/z$  мәні бар иондар квадруполь арқылы өтеді.
- Басқа масса мәндері бар бөлшектер түтіктермен соқтығысып, ағыннан шығарылады.
- Бұл жағдайда иондардың өзіндік сүзілуі жүреді.
- Иондарды басқа массалық санмен бекіту үшін айнымалы өрістің жиілігі немесе амплитудасы өзгереді, осылайша масс-спектр қалыптасады.
- Құрылғылардың бұл түрінің **кемшілігі**: жоғарғы өткізу қабілеті  $m/z$  1000 мен 2000 арасында.
- **Артықшылықтары**: жоғары сезімталдық, шағын өлшемді болуы, төмен баға, пайдалану ыңғайлылығы, спектрді тіркеу уақыты 0,1 с дейін, ең маңыздысы бұл құрылғыны хроматографиямен біріктіру мүмкіндігі.



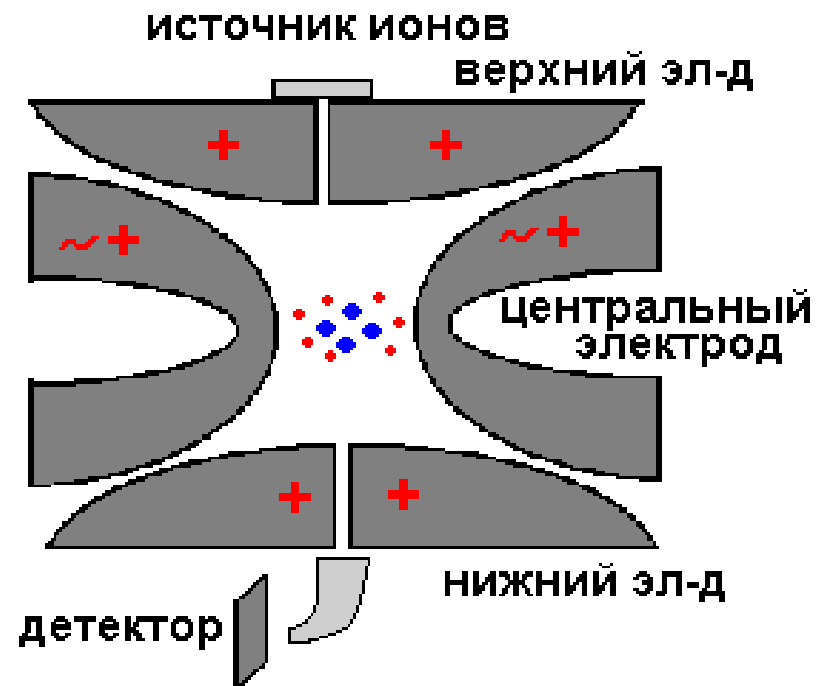
- Екінші реттік иондардың квадрупольды масс-спектрометрі (PHI ADEPT - 1010 D - SIMS).

<https://www.youtube.com/watch?v=qxPb9vFWdgo>

«Triple Quadrupole»

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

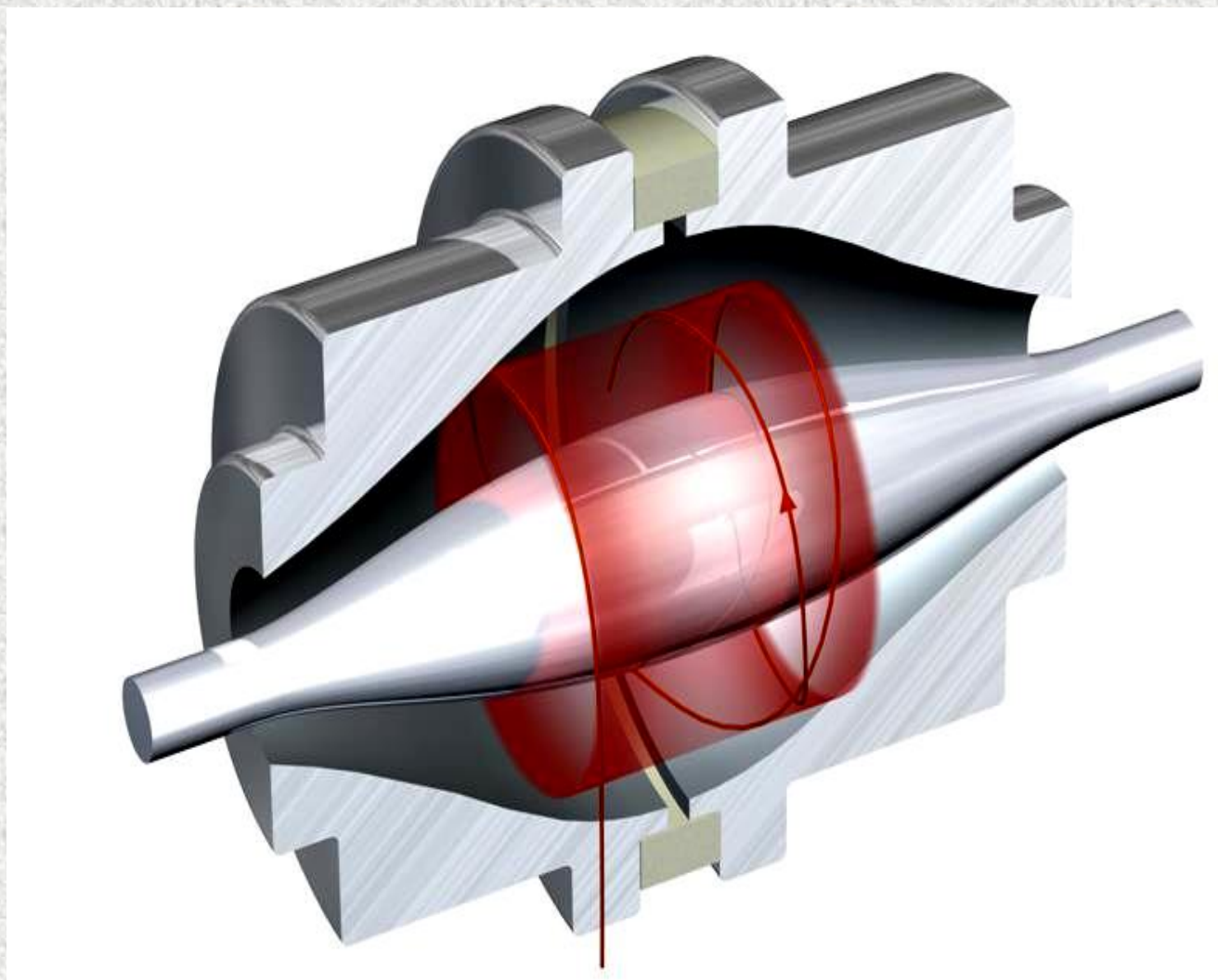
- Квадрупольды масс-анализатордың бір түрі - **үш өлшемді иондық тұзақ**.
- Электрод пішіні бойынша екі шеткі (**полюсті**) гиперболалық жерге тұйықталған, олардың арасында мегагерц диапазонының радиожиіліктік кернеуі берілетін сақина пішінді электрод орналасқан.





- Бұл электродтар жүйесі иондарды ұзақ уақыт ұстауға мүмкіндік беретін өріс жасайды.
- Үлгіні иондау үшін импульстік режимде электронды немесе химиялық иондау қолданылады (0,1-10 мс (миллисекунд, яғни секундтың мыңнан бір бөлігі)).
- Орталық электродтағы радиожиілік кернеуінің амплитудасының импульстік өзгеруі белгілі бір  $m/z$  иондарының тұрақсыз траекторияларға ауысуына және тіркеу жүйесіне - **электронды күшейткішке** түсу арқылы тұзақтан (орталық электрод өрісінен пайда болған) шығып кетуіне әкеледі.
- Иондарды іріктеп тіркеу өлшемдердің сезімталдығын едәуір арттыруға мүмкіндік береді.

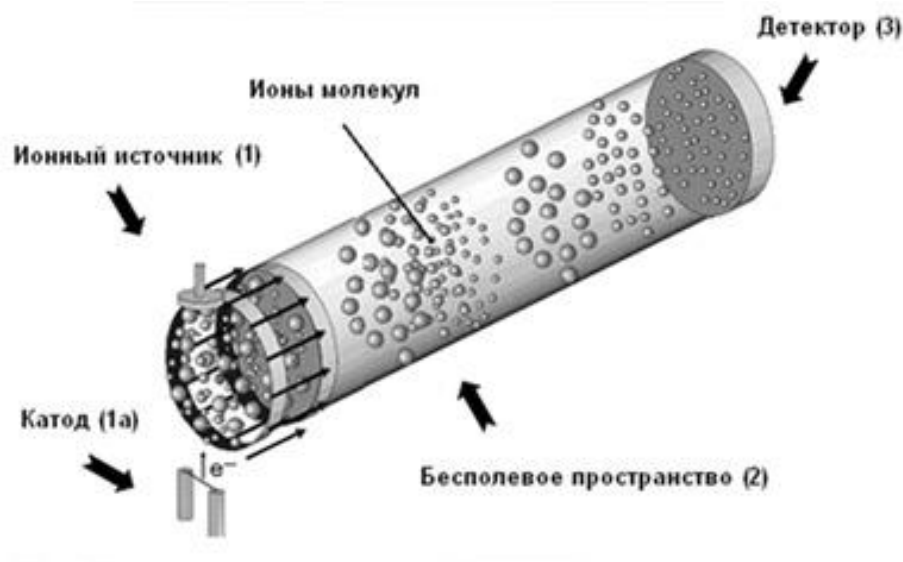
## Orbi-trap иондық тұзақ



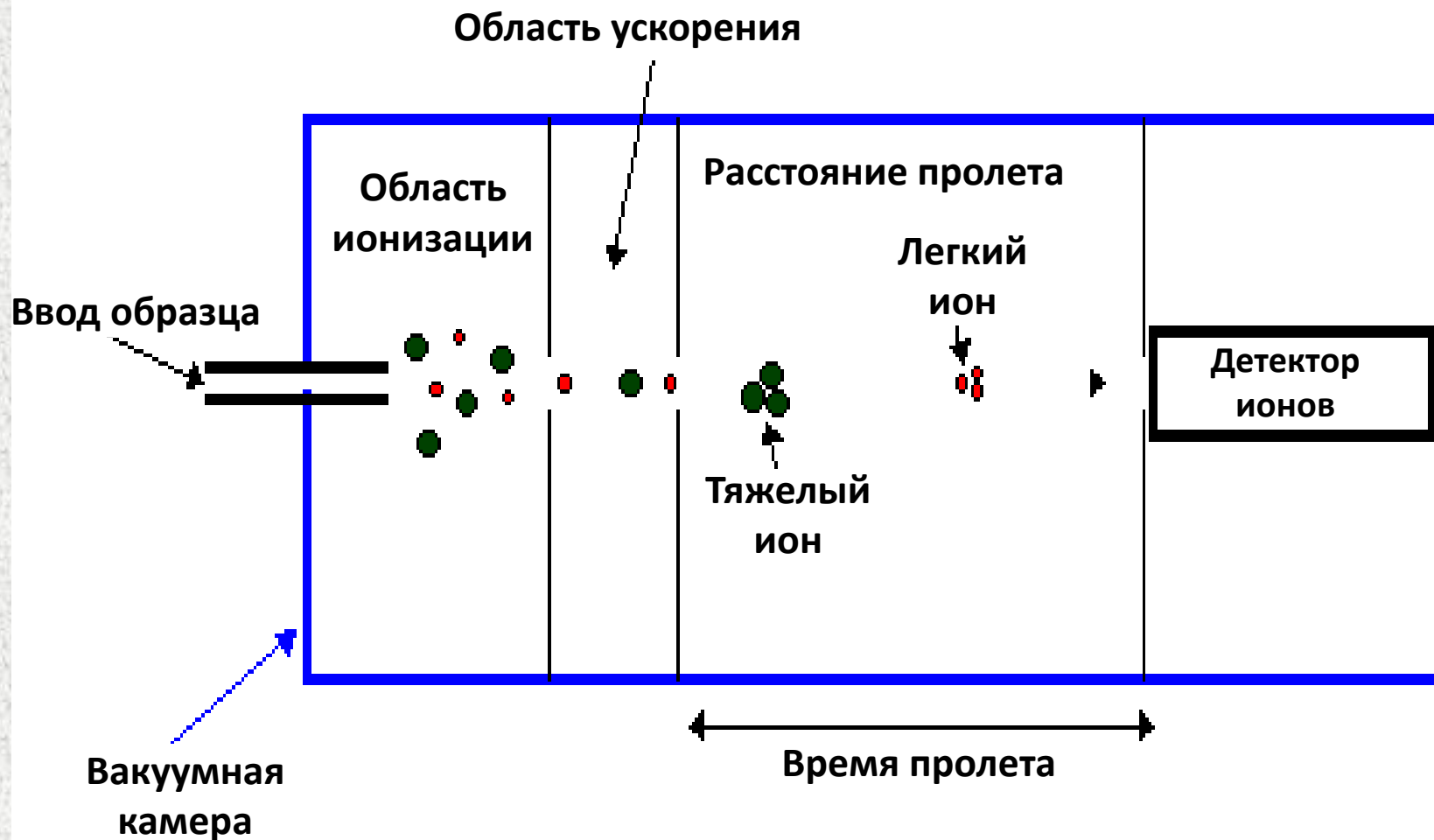
- Ұшу уақытының масс-анализаторларының әрекеті иондардың қозғалыс жылдамдығының олардың массасына тәуелділігіне негізделген. Олардың ерекшелігі: иондар өріссіз кеңістікте қозғалады (электр және магнит өрісінің әсері жоқ).
- Үдеткіштен кейін барлық иондардың кинетикалық энергиясы бірдей  $E = mv^2/2$ , сондықтан олардың массасы неғұрлым көп болса, жылдамдық соғұрлым аз болады, ионның анализатор арқылы ұшу уақыты соғұрлым көп болады.

$$t = L\sqrt{m / 2zU}$$

- Ұшу уақыты бірнеше микросекунд.
- Әдіс үлкен молекулалардың (ондаған және жүздеген мың атом бірліктері) массасын анықтауда қолданылады.



# Ұшу уақыты масс-спектрометрінің схемасы



- Құрылғылардың артықшылығы: қарапайымдылығы, салыстырмалы түрде төмен құны, сенімділігі және өлшенетін массалар диапазоны(10<sup>-4</sup>-10<sup>5</sup> а.б.).
- Газ фазасына ауыспайтын қосылыстарды зерттеуде танымал.

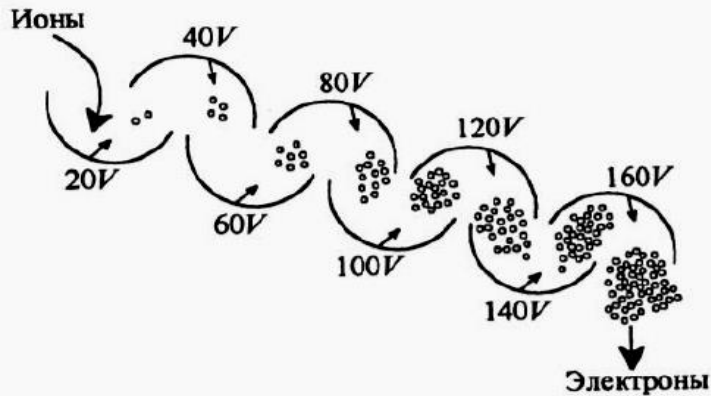


- Ұшу уақытты масс-спектрометрі

# Ион детекторы

- Алдымен детектор ретінде **фотопластина** қолданылды
- Қазіргі уақытта **диодты екіншіретті-электронды күшейткіштер** қолданылады, онда ион бірінші диодқа түсіп, одан электрондар шоғырын шығарады, ал олар өз кезегінде келесі диодқа түсіп, одан да көп электрондарды шығарады және т. с. с.
- **микросаналды күшейткіштер**, диодты матрица типті жүйелер және кеңістіктің берілген нүктесіне түскен барлық иондарды жинайтын коллекторлар (Фарадей коллекторлары)

Схема действия электронного умножителя (ЭУ):



Электронный умножитель  
масс-спектрометра  
Thermo Electron DFS



# Масс-спектрлерді ұсыну

- Графикте абсцисса осі бойынша ионның массасының оның зарядына қатынасы,  $m/z$ , ал ординат осі бойынша берілген түрдегі иондардың салыстырмалы санын сипаттайтын қарқындылық қойылады
- Қарқындылық толық иондық токқа (масс-спектрдегі барлық иондардың жалпы қарқындылығына) немесе масс-спектрдегі иондық токтың максималды қарқындылығына қатысты пайызбен көрсетіледі

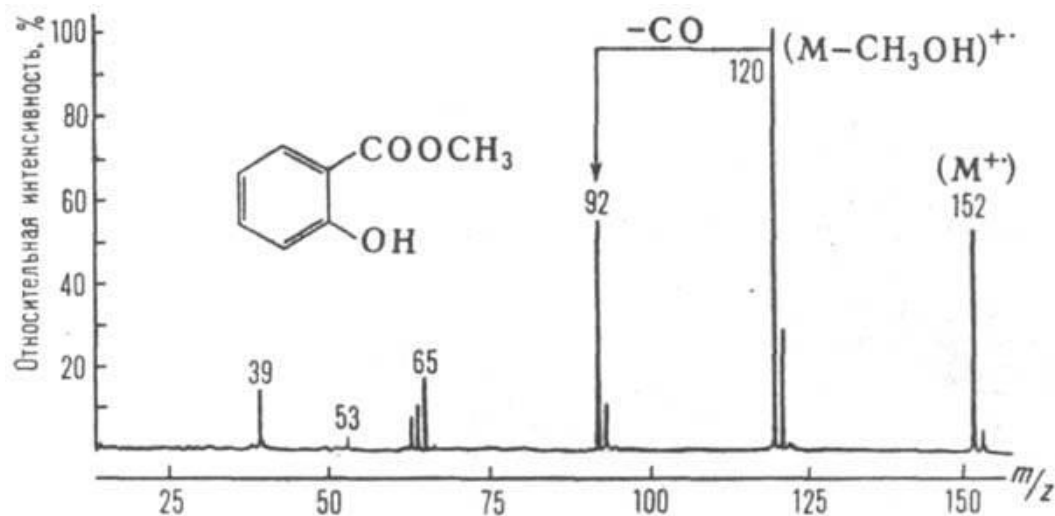


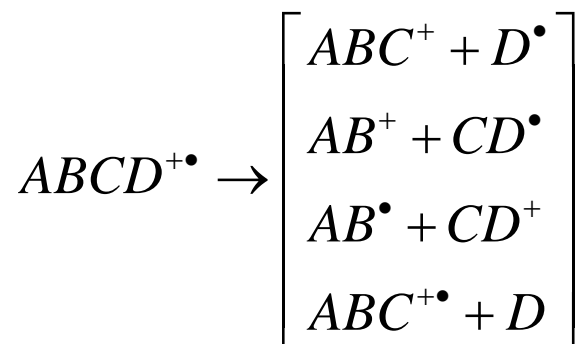
Рис. 1. Масс-спектр метилсалицилата.

# Масс-спектрлер бойынша талдау

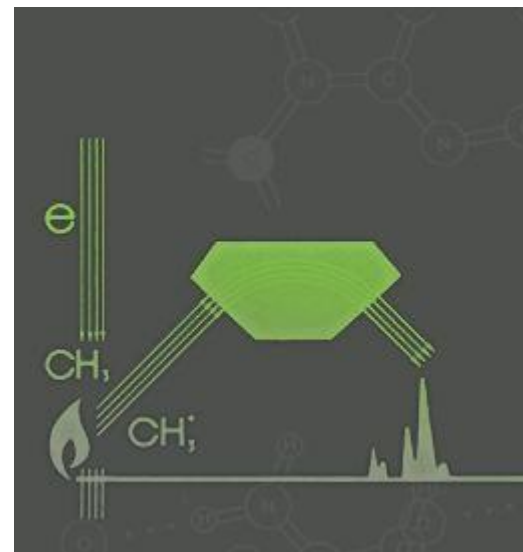
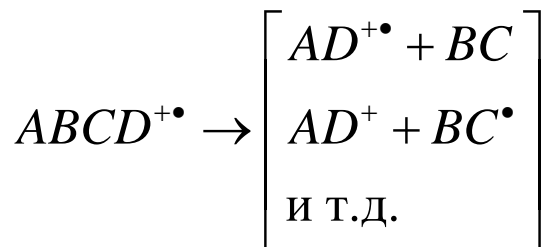
- 1. Молярлық массаны анықтау
- Ақпарат көзі-молекулалық шыңның орны  $M+$  немесе оның туындылары  $(M+1)+$   $(M-1)+$  2.
- Жалпы (брутто) формуланы анықтау - элементтердің изотоптық шыңдарының қарқындылық қатынасын қолданады
- Мысалы, молекуладағы көміртек атомдарының саны массасы  $(M+1)^+$  ион шыңының қарқындылығымен анықталады - оның құрылымы бірдей, бірақ құрамында  $^{13}\text{C}$  атомдары бар
- Бұл изотоптың табиғаттағы мөлшері 1,1% құрайды, сондықтан  $^{13}\text{C}$  изотопы бар ион шыңының қарқындылығы 1,1 n% құрайды, мұндағы n-көміртек атомдарының саны



- 3. Органикалық қосылыстардың **құрылымын анықтау** фрагменттік иондардың шыңдарын зерттеуге негізделген
- Электрондар органикалық молекуламен соқтығысқанда алдымен катион-радикал түзіледі
- $ABCD + e \rightarrow ABCD^{+\cdot} + 2e$
- Электрондардың энергиясының жоғарылауымен оның ыдырауы, фрагментациясы жүреді



- Бір уақытта молекулаішілік қайта құрулар орын алады



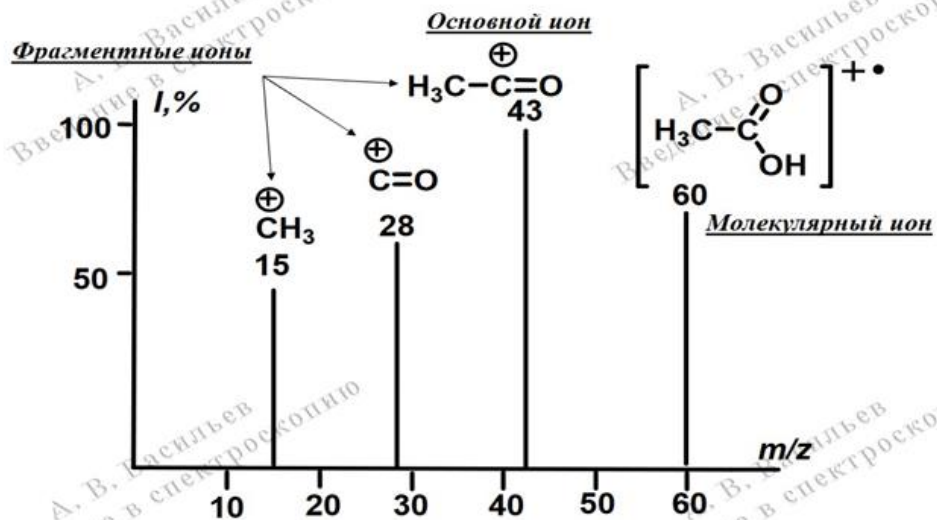
## Типы ионов в масс-спектрах

**1. Молекулярный ион** – молекула с положительным зарядом (катион-радикал), полученным за счёт отрыва одного электрона от нейтральной молекулы.

**2. Основной ион** – ион, интенсивность которого в масс-спектре максимальна.

**3. Фрагментный ион** – ион, образующийся при распаде молекулярного иона с разрывом связей и миграцией атомов.

### Масс-спектр уксусной кислоты



- Иондану шамамен  $10^{-16}$ с, ионның детекторға дейінгі жүру уақыты кемінде  $10^{-5}$ с құрайды. Осы уақыт ішінде бастапқы ионнан көптеген сынықтар пайда болады
- Электрондардың энергиясы молекуланың иондану энергиясына сәйкес келсе (шамамен 7-13 эВ) молекулалық ион пайда болады, әдетте электрондардың энергиясы шамамен 70 эВ құрайды, сондықтан масс-спектрлер өте күрделі
- Молекулалық ионның пайда болу ықтималдығы және оның тұрақтылығы қосылыстар класына байланысты болады



**СҰРАҚТАР ???**