

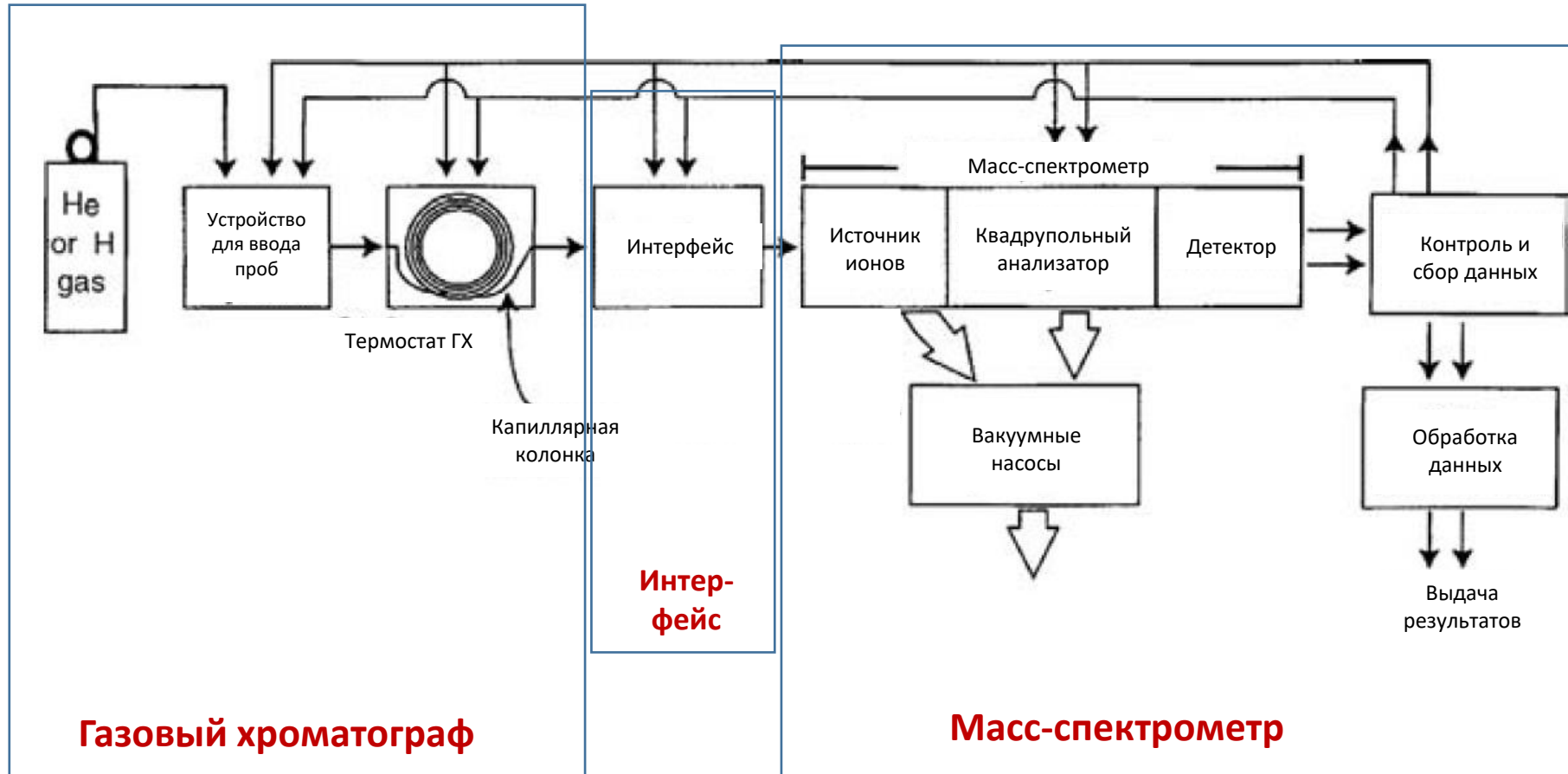


Современные аспекты хроматографии

Лекция на тему: Газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектированием

Минажева Гулшарат Салауатовна – доктор педагогических наук,
кандидат химических наук, профессор кафедры АКХиТРЭ

Устройство ГХ-МС



В каждой точке хроматограммы регистрируется не просто сигнал детектора, а **масс-спектр**

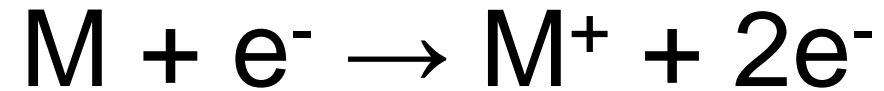
Узлы масс-спектрометра

Источник ионов – ионизирует молекулы, элюируемые из колонки

Масс-анализатор – разделяет ионы по массовым числам (m/z)

Детектор – определяет количество каждого иона

Ионизация электронным ударом



Очень эффективный метод ионизации органических молекул

Стандартная энергия ионизации = 70 эВ (достаточная для полной ионизации любых молекул)

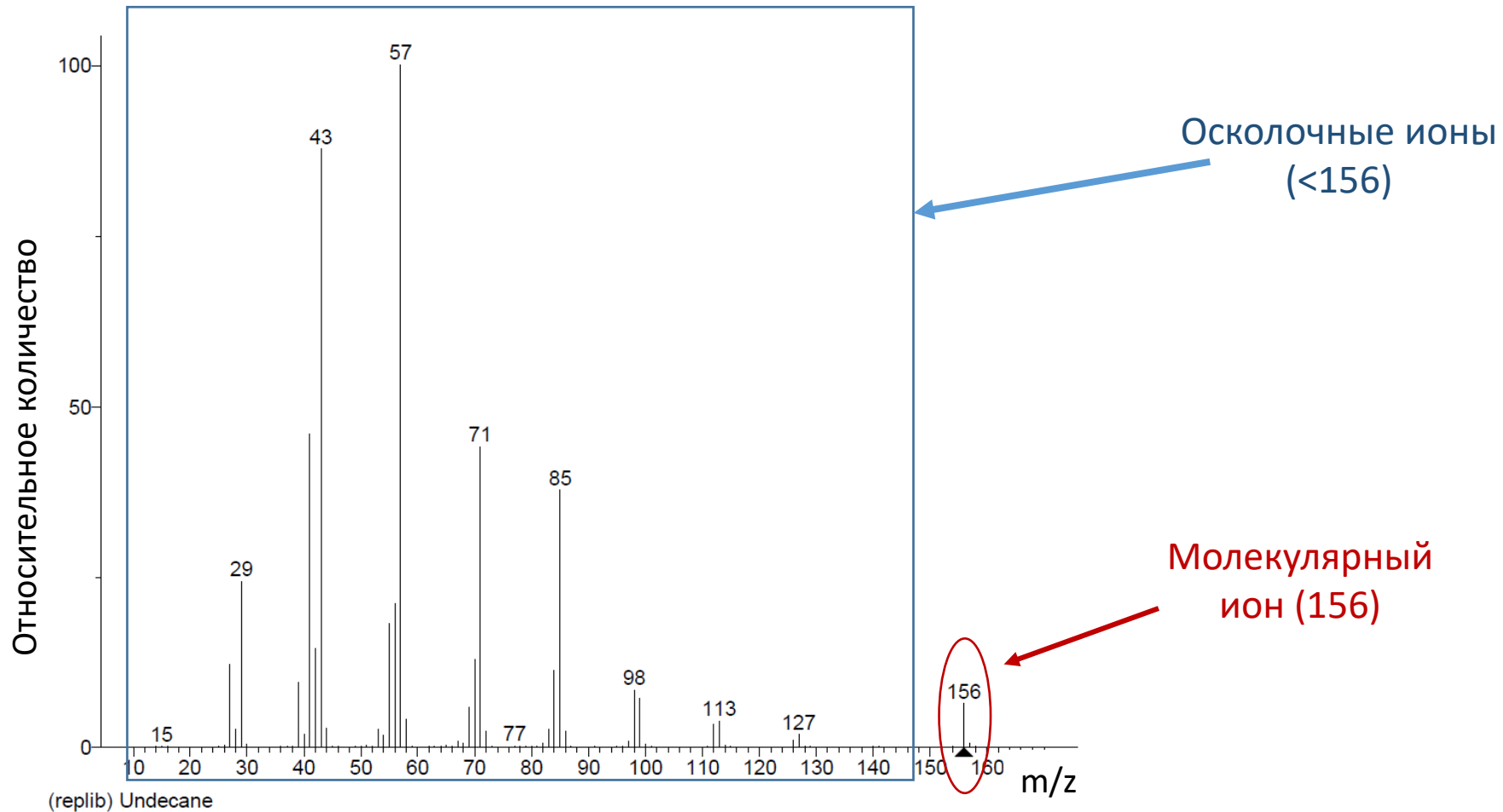
Позволяет получить структурную информацию о соединении.

При ионизации электронным ударом образуется 2 типа ионов:

- 1) молекулярный ион: его масса равна молекулярной массе соединения;
- 2) осколочные ионы: по массам осколочных ионов можно установить наличие тех или иных функциональных групп

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

Показывает, сколько ионов каждой массы (m/z) образовалось при ионизации



1. Молекулярные ионы:

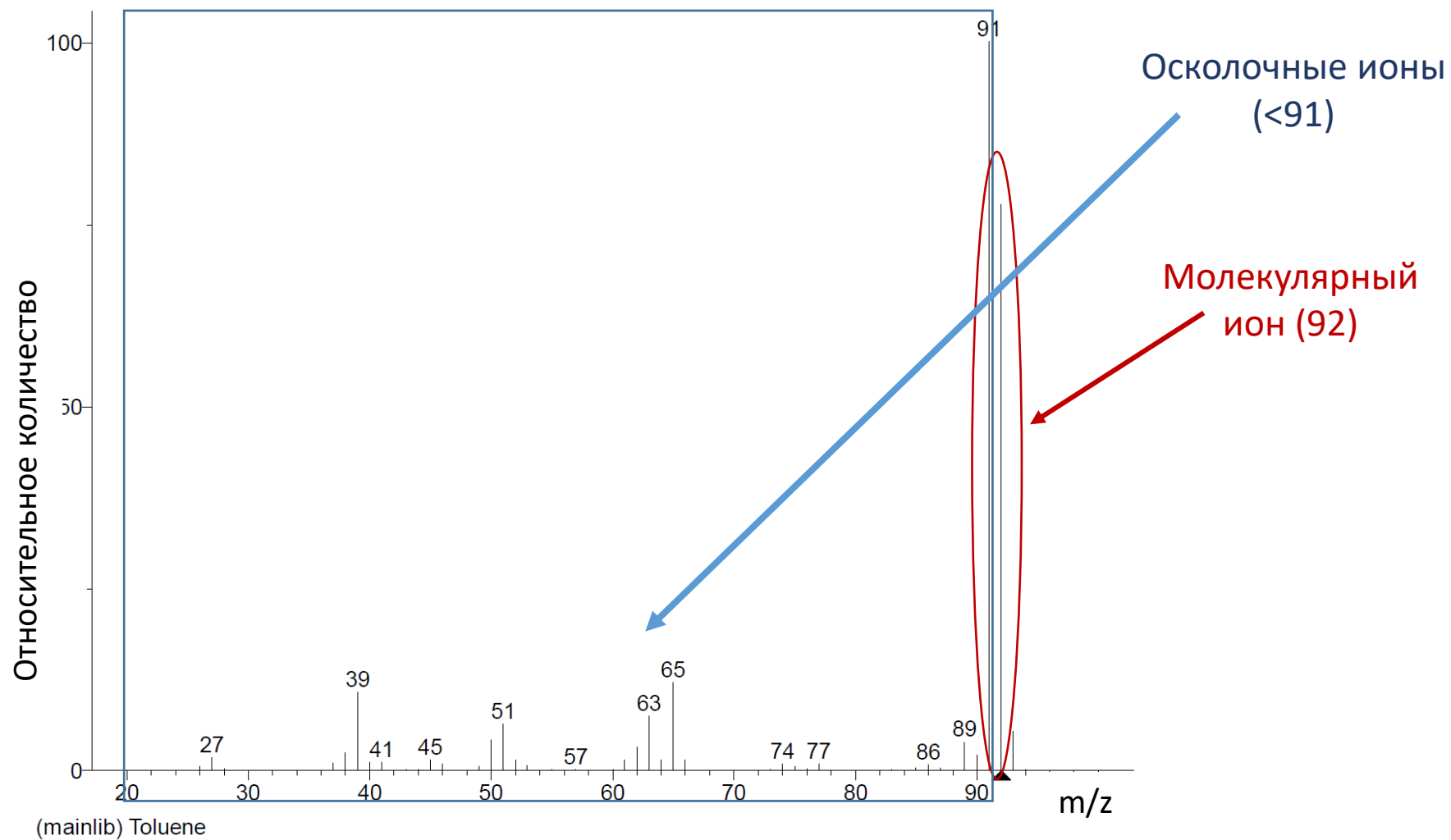
- Молекулярные ионы представляют собой заряженные молекулы, которые могут образоваться в результате ионизации нейтральных молекул.
- В молекулярных ионах заряд обычно распределен между атомами внутри молекулы.
- Пример: $\text{H}_2\text{O} + e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}^+ + e^-$.

2. Осколочные ионы:

- Осколочные ионы представляют собой фрагменты молекул, которые образуются в результате ионизации и диссоциации молекулы.
- Обычно осколочные ионы обладают химическими свойствами, отличными от свойств исходных молекул.
- Пример: $\text{H}_2\text{O} + e^- \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^- + e^-$.

Таким образом, основное различие между молекулярными ионами и осколочными ионами заключается в их структуре и способе образования. Молекулярные ионы являются заряженными молекулами, в то время как осколочные ионы представляют собой фрагменты молекулы, которая подверглась ионизации и диссоциации.

Масс-спектр (толуол)



Масс-спектр

Уникален для каждого соединения

Может быть использован для быстрой идентификации: самый надежный метод идентификации органических соединений

Электронные библиотеки масс-спектров содержат более 700 тыс. спектров для более чем 300 тыс. индивидуальных соединений

Для разных классов углеводов характерны различные группы ионов

Масс-анализаторы

Полученные при ионизации ионы с помощью электрического поля переносятся в масс-анализатор. Там начинается второй этап масс-спектрометрического анализа — сортировка ионов по массам (точнее по отношению массы к заряду, или m/z). Существуют следующие типы масс-анализаторов:

непрерывные масс-анализаторы

- [Магнитный и электростатический секторный масс-анализатор](#) (англ. *Sector instrument*)
- [Квадрупольный масс-анализатор](#) (англ. *Quadrupole mass analyzer*)

импульсные масс-анализаторы

- [Времяпролётный масс-анализатор](#) (англ. *Time-of-flight mass spectrometry*)
- [Ионная ловушка](#) (англ. *Ion trap*)
- [Квадрупольная линейная ловушка](#) (англ. *Quadrupole ion trap*)
- [Масс-анализатор ионно-циклотронного резонанса с Фурье-преобразованием](#) (англ. *Fourier transform ion cyclotron resonance*)
- [Орбитрэп](#) (англ. *Orbitrap*)

Разница между непрерывными и импульсными масс-анализаторами заключается в том, что в первых ионы поступают непрерывным потоком, а во вторых — порциями, через определённые интервалы времени.

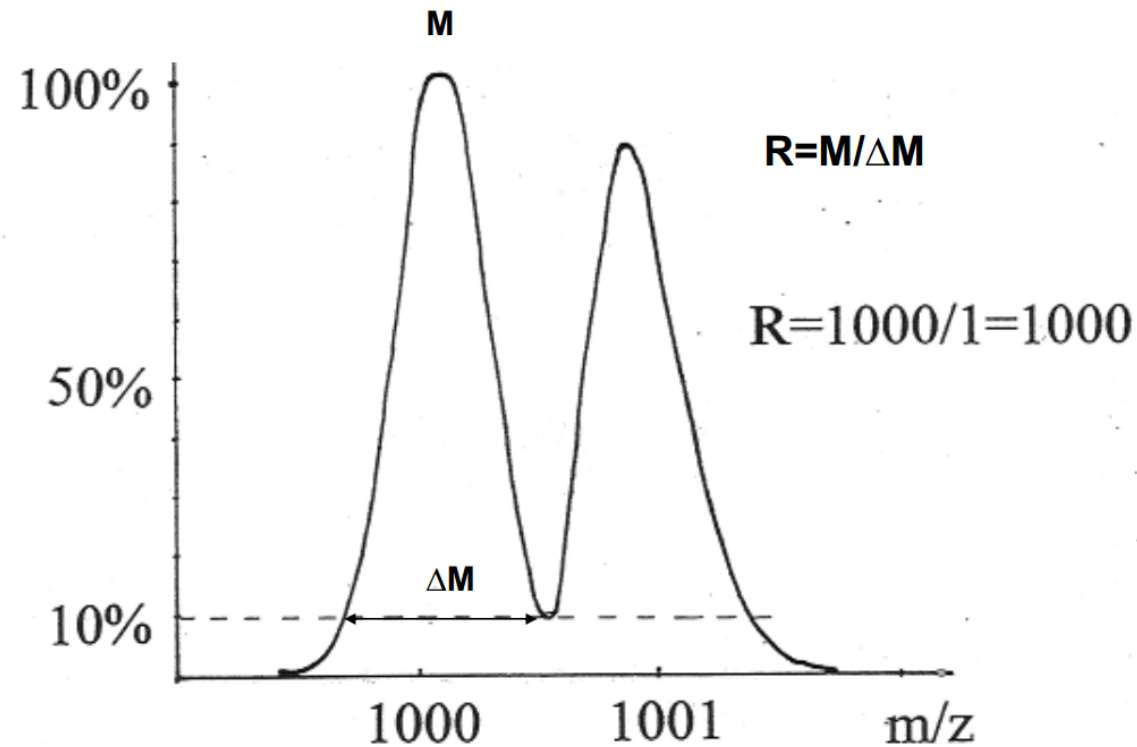
Масс-спектрометр может иметь два масс-анализатора. Такой масс-спектрометр называют тандемным. Тандемные масс спектрометры применяются, как правило, вместе с «мягкими» методами ионизации, при которых не происходит фрагментации ионов анализируемых молекул (молекулярных ионов). Таким образом, первый масс-анализатор анализирует молекулярные ионы. Покидая первый масс-анализатор, молекулярные ионы фрагментируются под действием соударений с молекулами инертного газа или излучения лазера, после чего их фрагменты анализируются во втором масс-анализаторе. Наиболее распространёнными конфигурациями тандемных масс спектрометров являются квадруполь-квадрупольная и квадруполь-времяпролётная.

Масс-анализаторы

Анализатор	Разрешение	Точность масс, ppm	Чувствительность	диапазон m/z	Скорость сканирования	Динамический диапазон
Квадрупольный	1000	1000	picomole	10-2000	fast	10 ⁴
Ионная ловушка	1000	1000	picomole	10-2000	moderate	10 ³
Времяпролетный	15000	2	femtomole	no limit	fast	10 ⁴
Магнитно-секторный	100000	5	femtomole	5000	slow	10 ³
Ионно-циклотронный резонанс с Фурье-преобразованием	1000000	1	femtomole	5000	slow	10 ³
Орбитрэп	200000	1	femtomole	5000	fast	10 ³

Разрешение масс-спектрометра

Resolution defined at 10% valley



Данный параметр очень важен для эффективного разделения ионов с близкими массами.

(разрешение определено на 10% впадине)

Задача

Какова масса иона $C_2H_4^+$? Какова масса иона N_2^+ ? Какова масса иона CO^+ ?

Ответ: 28 а.е.м.

Каковы точные массы ионов?

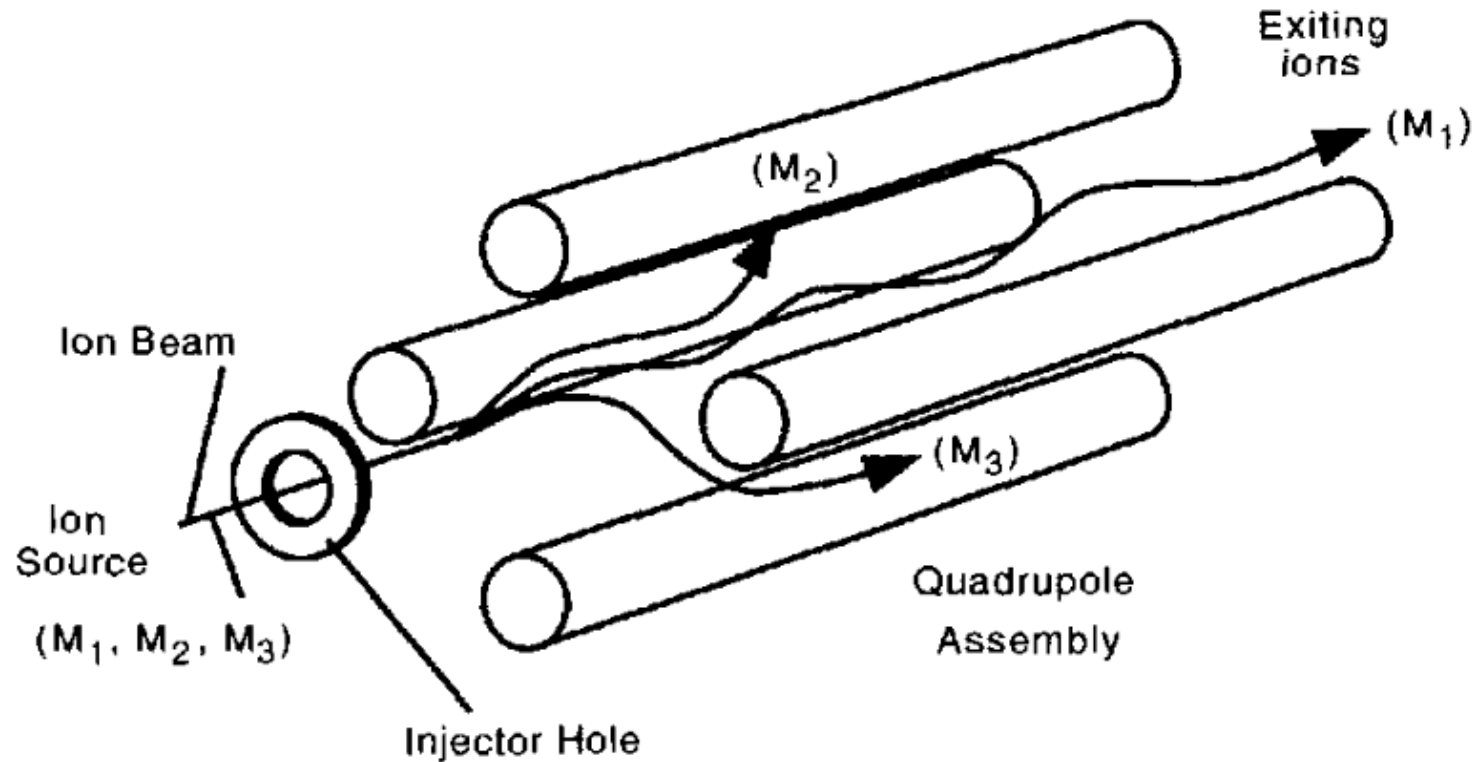
Примечание: точные массы водорода, углерода, азота и кислорода равны: 1,007825; 12.000000; 14.003074 и 15.994915, соответственно.

Задание на СРМ

Рассчитать разрешение, необходимое для разделения ионов C_{13}^+ и C_H^+

Определите брутто формулу иона массой 94.04187 а.е.м. Какому соединению может соответствовать данная брутто-формула?

Квадрупольный масс-анализатор



Прямо пропускает ионы только с заданным m/z .

Для получения масс-спектра все ионы сканируются по очереди.

Самый простой, быстрый и надежный масс-спектрометр.

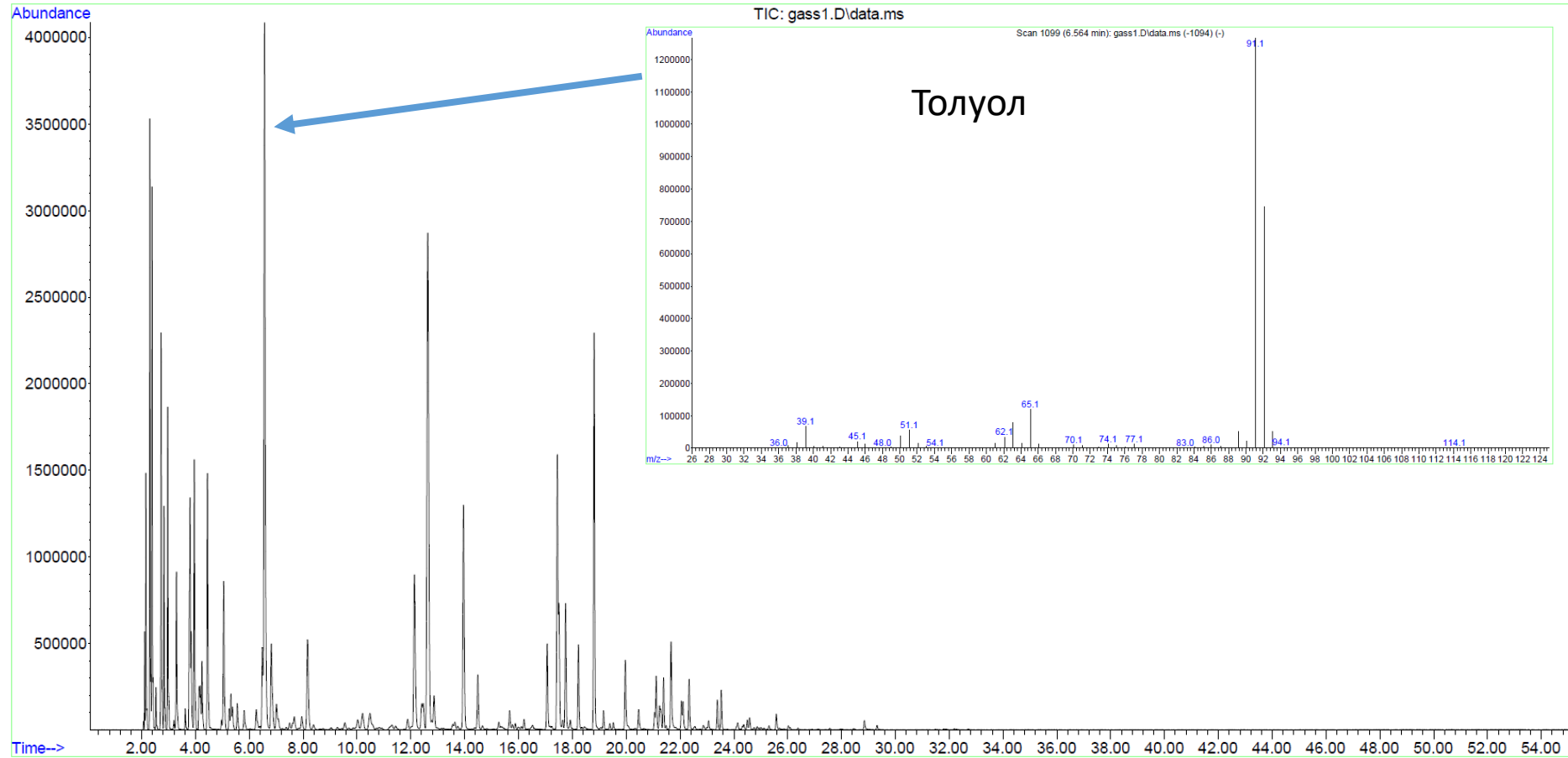
Видео

Посмотреть видео «Quadrupole Mass Spectrometer»

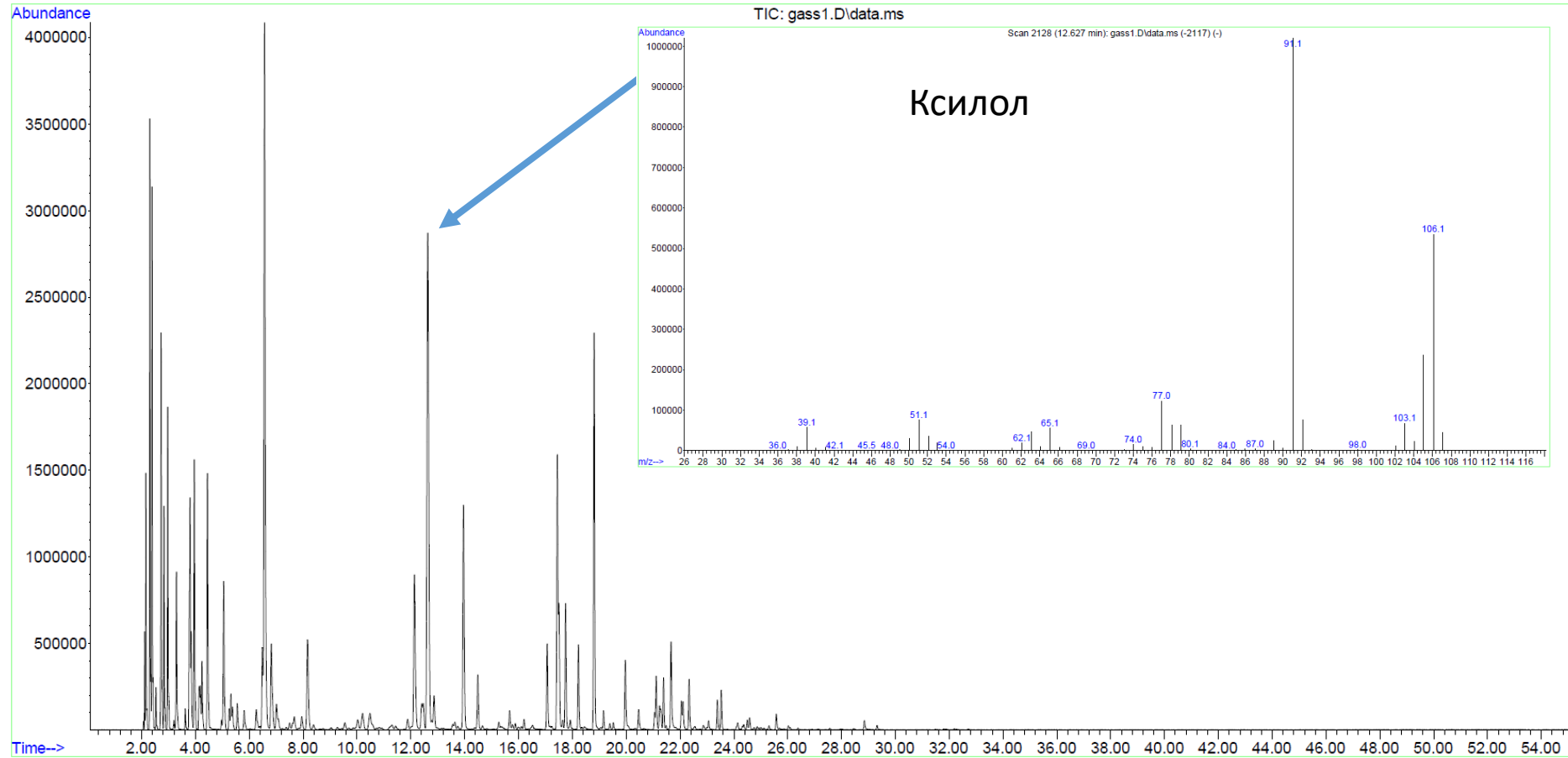
<https://www.youtube.com/watch?v=qxPb9vFWdqo>

Задание СРМ: посмотреть видео и представить краткое содержание

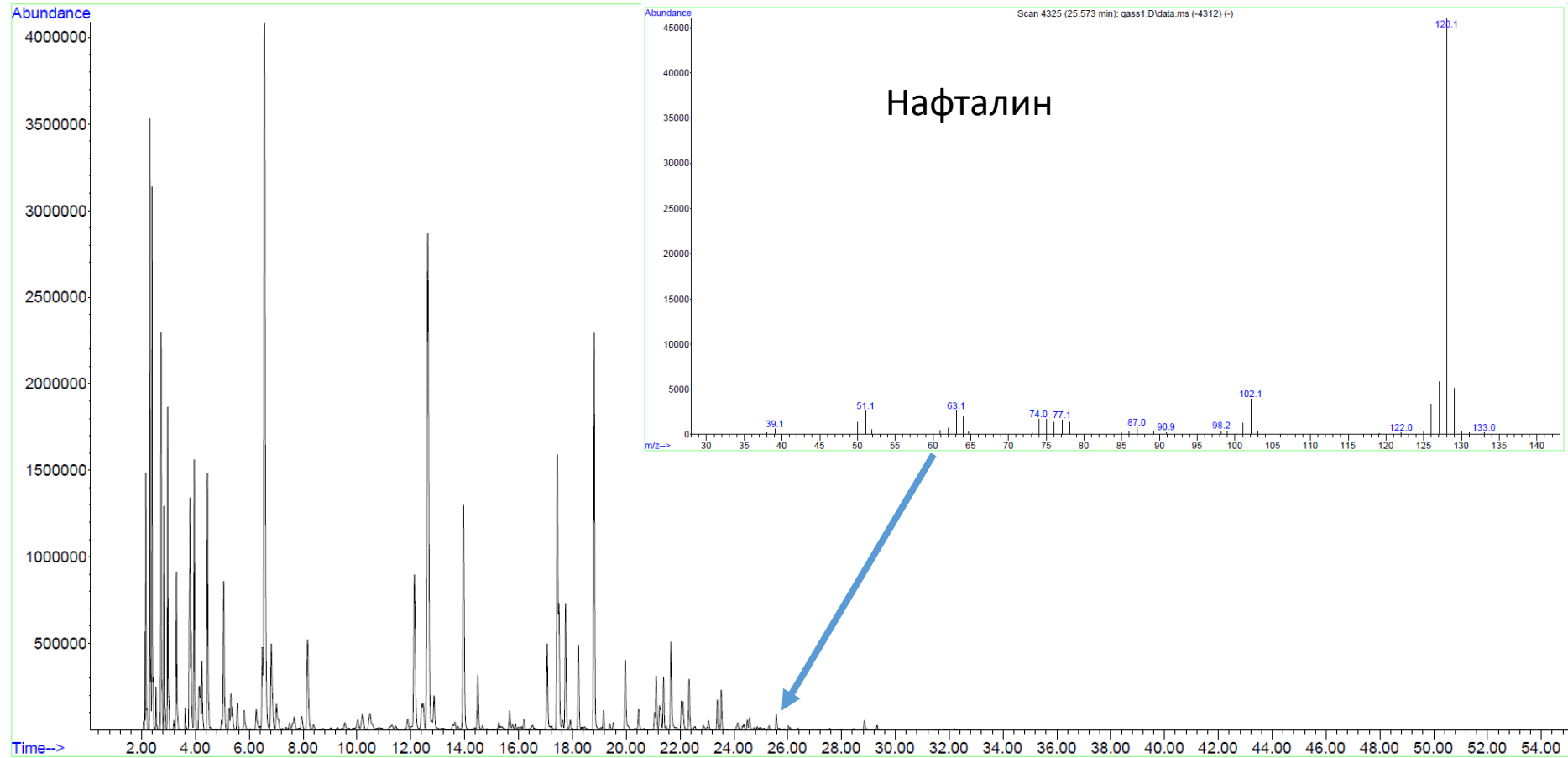
Масс-спектр в каждой точке хроматограммы



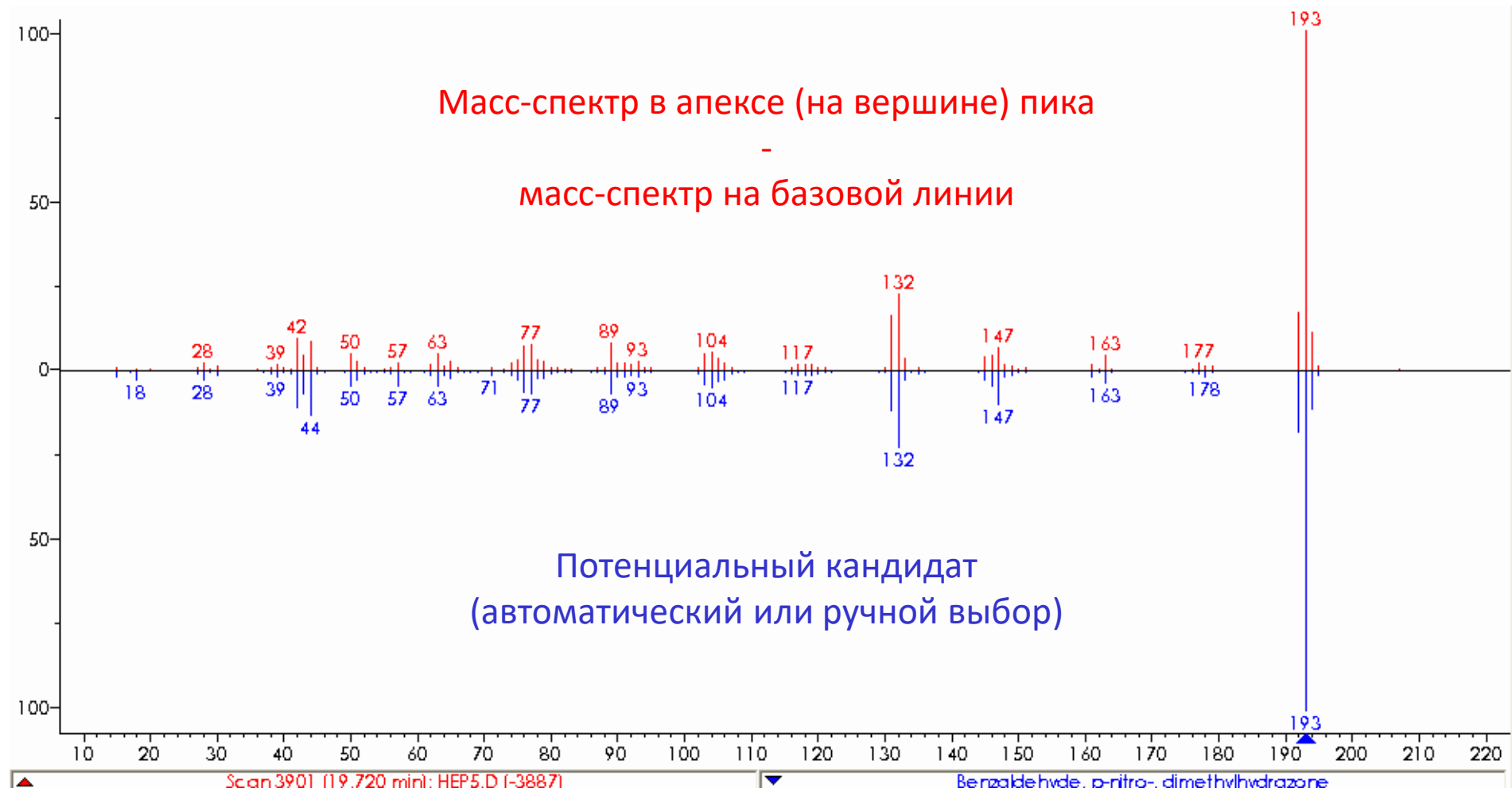
Масс-спектр в каждой точке хроматограммы



Масс-спектр в каждой точке хроматограммы



Идентификация при помощи электронных библиотек масс-спектров



Данные, получаемые методом ГХ-МС

Трехмерный массив размером 10000 x 500 (10000 – число масс-спектров, 500 – число ионов в каждом масс-спектре).

Число масс-спектров = *скорость сканирования* **x** *время анализа*

Фактически, в ходе анализа регистрируется до 1000 отдельных хроматограмм (зависит от диапазона сканирования) по каждому из ионов из диапазона сканирования

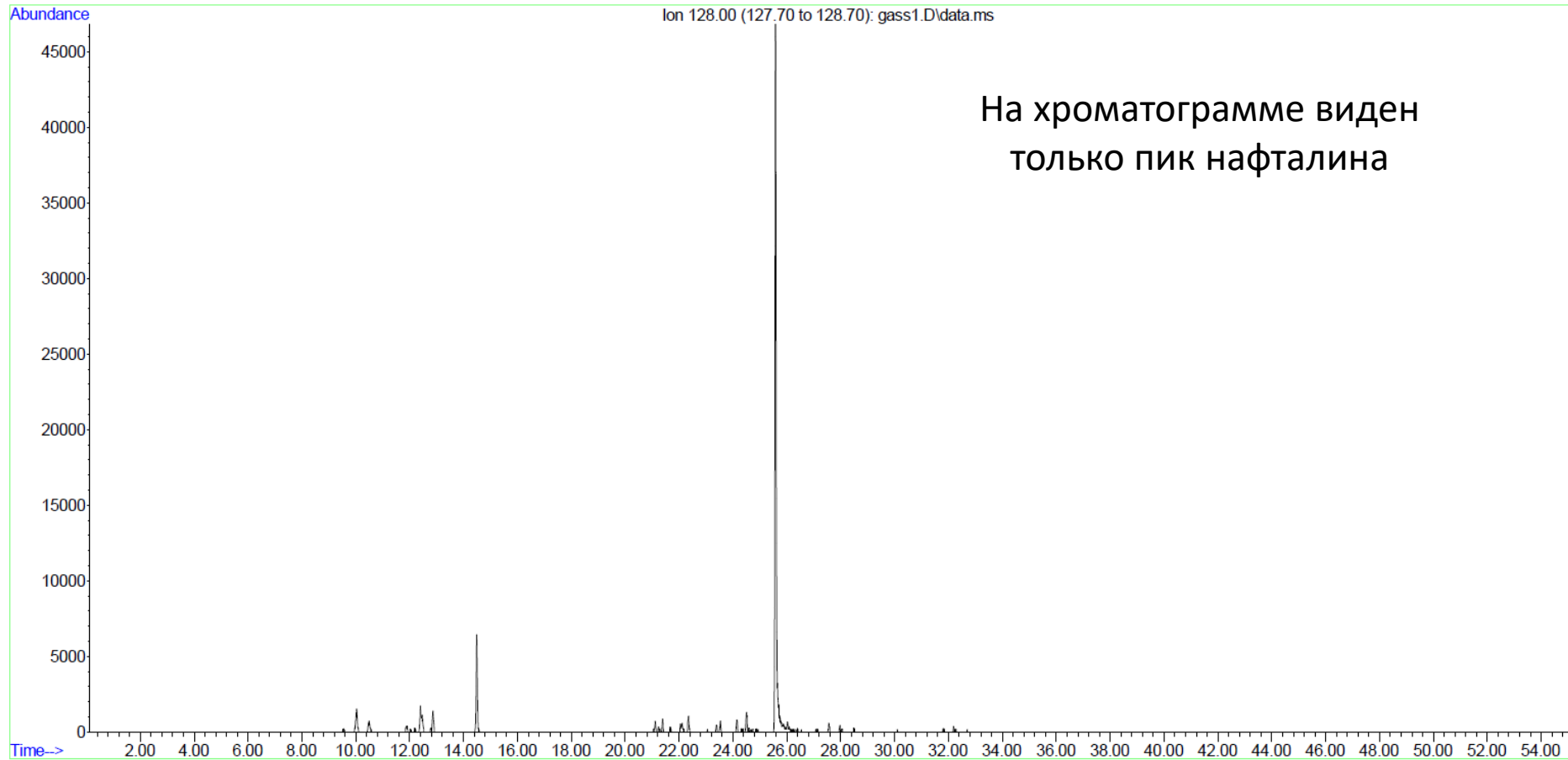
Хроматограмма по иону m/z 91



Хроматограмма по иону m/z 57



Хроматограмма по иону m/z 128



Основные характеристики ГХ-МС

Одновременное разделение и идентификация
(единственный метод, позволяющий это сделать)

Огромный массив информации за 1 анализ

Очень высокая чувствительность в режиме регистрации выбранных ионов (SIM)

Возможность одновременного чувствительного определения большого количества аналитов

Режимы детектирования

**Сканирование в заданном интервале
m/z:**

эффективная идентификация;

количественный анализ
нормализацией;

высокий шум;

низкая чувствительность (>100 пг);

VS

**Мониторинг выбранных ионов
(SIM):**

высокая селективность;

низкий уровень шума;

высокая чувствительность (1 пг);

идентификация по временам
удерживания

ИЛИ

Синхронный SIM/Scan

Все указанные преимущества;

Более низкая скорость сканирования и точность.

Наиболее продвинутые МС

МС высокого разрешения (времяпролетный или магнитно-секторный):
высокая чувствительность и идентификация по точным массам ионов

Тандемные МС (квадруполь-квадруполь, квадруполь-времяпролетный):
высокая чувствительность

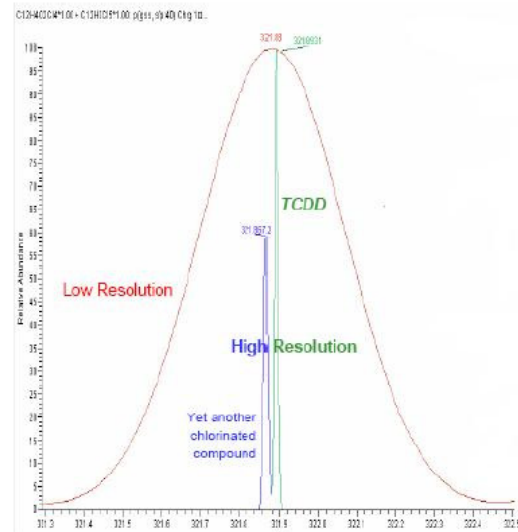
Тройной квадруполь

Видео «Triple Quadrupole»

https://www.youtube.com/watch?v=DRO_VglHWZg

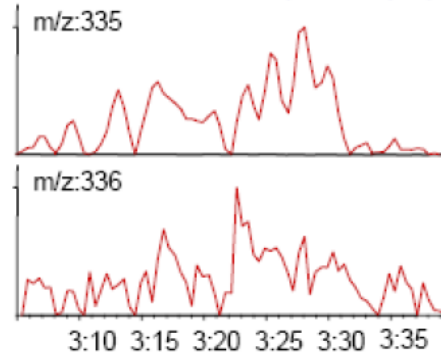
Задание по СРМ: просмотреть видео и представить краткое содержание

ГХ с МС высокого разрешения

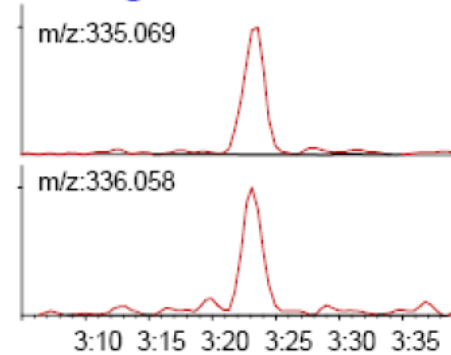


Существенно более высокая чувствительность по сравнению с МС низкого разрешения

Low Resolution (Quadrupol)



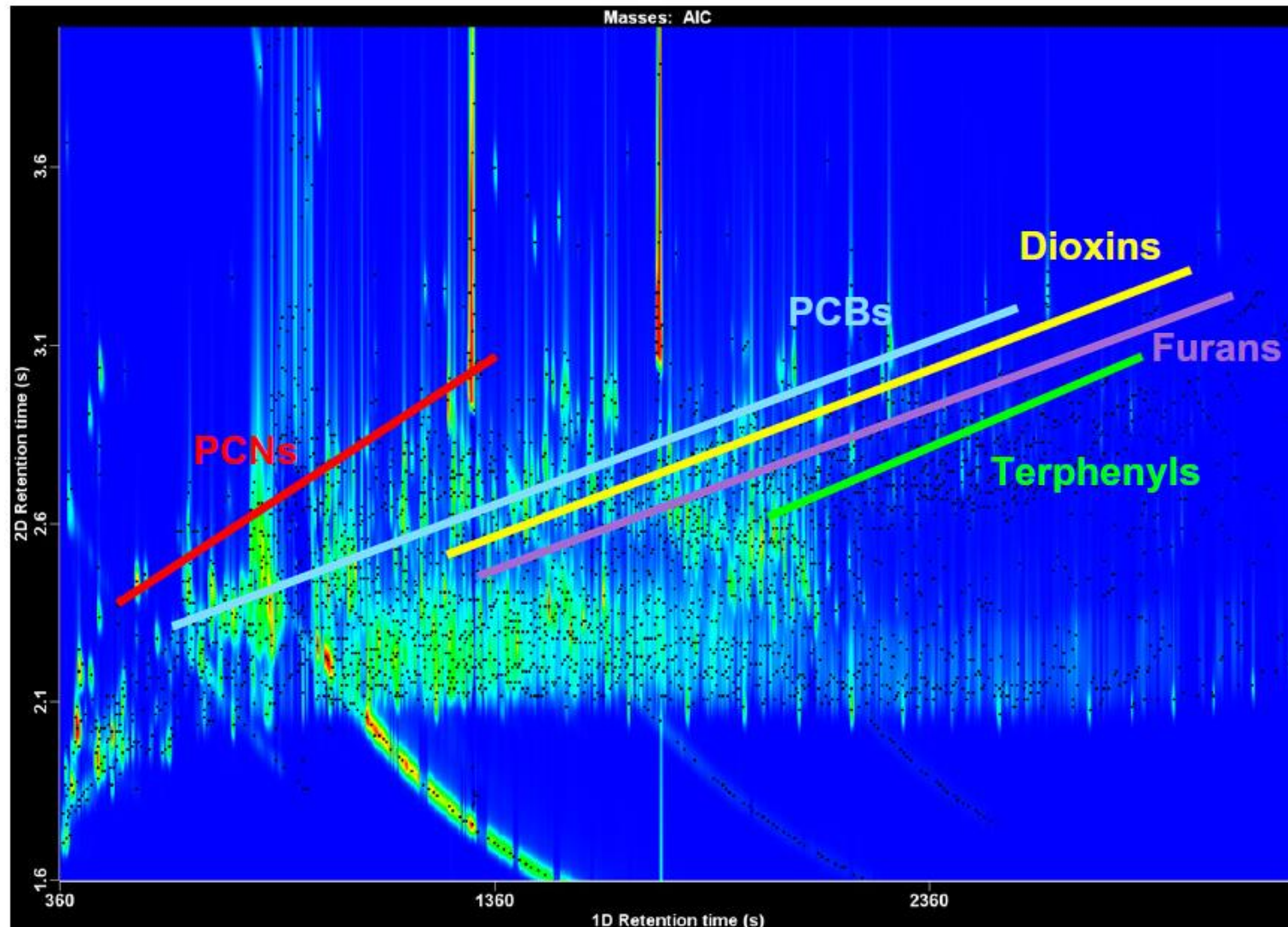
High Resolution



Газовый хроматограф с масс-спектрометром высокого разрешения



Двумерная газовая хроматография с времяпролетным масс-спектрометрическим детектированием – одновременное определение более тысячи аналитов



Какие библиотеки спектров могут поставляться с масс-спектрометрическим детектором?

Как правило, с комплексом 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). Компания Хроматэк является единственным в России официальным дистрибьютором библиотек NIST и распространяет их по европейским или американским ценам. За небольшую плату вы можете обновить предыдущие редакции библиотек NIST до редакции 2017 г.

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.



ВОПРОСЫ ???