

Масс-спектрометрия и хромато-масс-спектрометрия высокого разрешения

**Нефёдов Андрей Алексеевич,
лаборатория физических методов исследования НИОХ СО РАН**

Краткая характеристика информации, получаемой в методах масс-спектрометрии и хромато-масс- спектрометрии

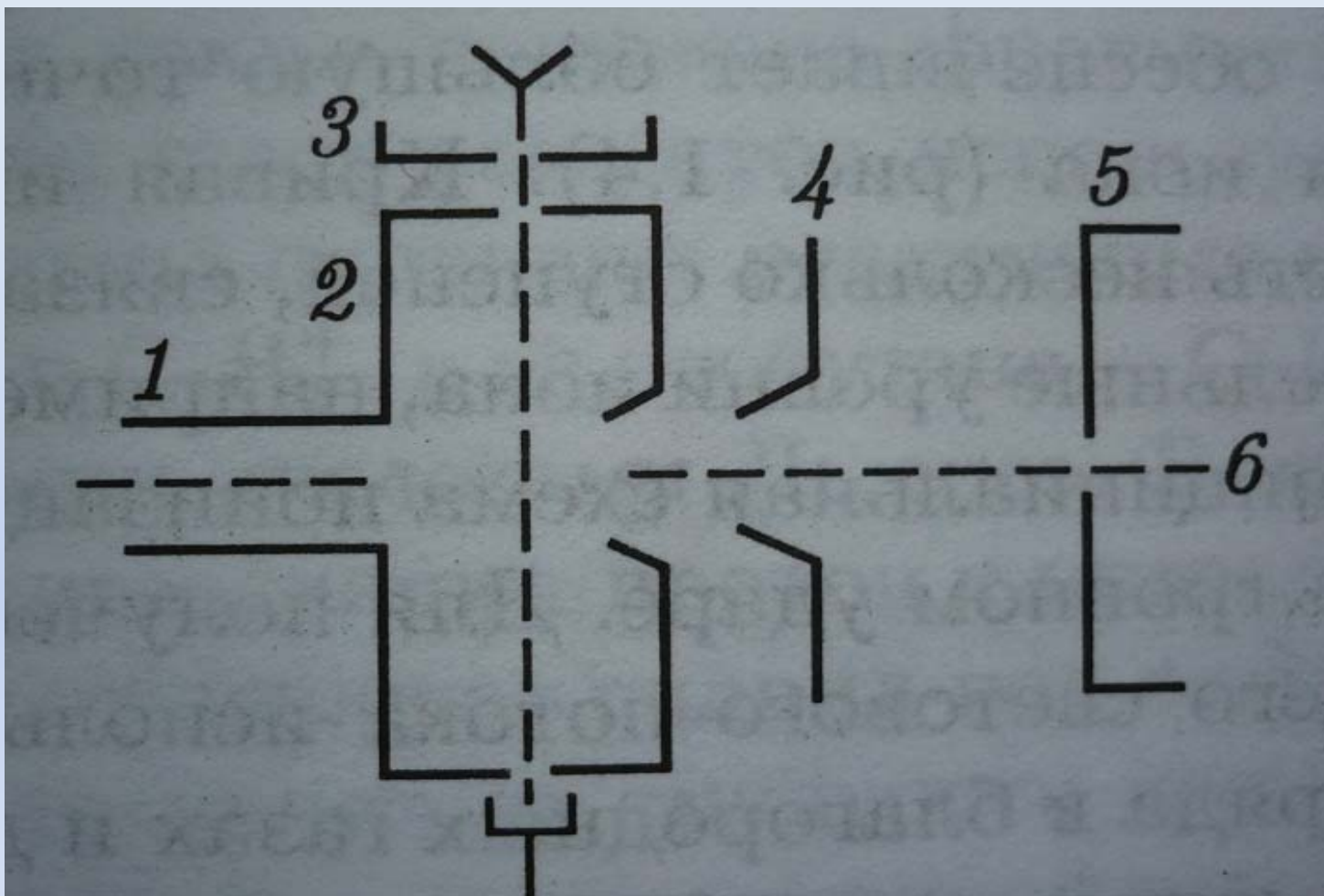
- 1. Прямое измерение массового числа молекулы вещества, т.е. ее молекулярной массы, в случае, если вещество в условиях масс-спектрометрического эксперимента дает молекулярный ион – заряженную частицу, имеющую ту же массу, до величин массы около 1500 а.е.м.**
- 2. При использовании масс-спектрометрии высокого разрешения возможно получения очень точного значения молекулярной массы, что позволяет по известным табличным данным получить брутто-формулу вещества, до величины массы несколько больше 1000 а.е.м.**
- 3. Получение масс-спектра вещества, что позволяет провести его идентификацию по библиотекам масс-спектральных данных (около 500 000 соединений в НИОХ СО РАН) или по характеру фрагментации предположить строение соединения.**

Краткая характеристика информации, получаемой в методах масс-спектрометрии и хромато-масс- спектрометрии

4. Разделение аналитического сигнала образцов во времени - в хромато-масс-спектрометрии возникает дополнительный аналитический сигнал – время удержания образца, т.е. как долго вещество проходит через хроматографическую колонку. Как правило, это время при одних и тех же условиях эксперимента является уникальной характеристикой вещества, позволяющей разделить даже смеси изомеров, при использовании специальных хроматографических хиральных колонок – даже оптические изомеры, и получить масс-спектры каждого соединения в смеси.
5. Площадь хроматографического пика пропорциональна содержанию вещества в анализируемом образце, что позволяет, при соблюдении ряда условий, проводить точный количественный анализ образцов.
6. Получать данные о ряде термодинамических процессов (испарение, сублимация), исследовать кинетические закономерности, механизмы протекания процессов термораспада.

КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ О МАСС- СПЕКТРОМЕТРИИ

Принципиальная схема ионного источника



1 – напускной канал, 2 – ионизационная камера, 3 – электронная пушка, 4 – вытягивающая линза, 5 – фокусирующая линза, 6 – ионный пучок

Движение иона в магнитном поле

Кинетическая энергия иона после выхода из ионизационной камеры:

$$\frac{mv^2}{2} = eV$$

Сила Лоренца:

$$F = evB$$

Центростремительная сила:

$$F = \frac{mv^2}{r}$$

Приравнивая:

$$\frac{mv^2}{r} = evB$$

Итог:

$$m/e = \frac{r^2 B^2}{2V}$$

Принципиальная схема магнитного масс-спектрометра

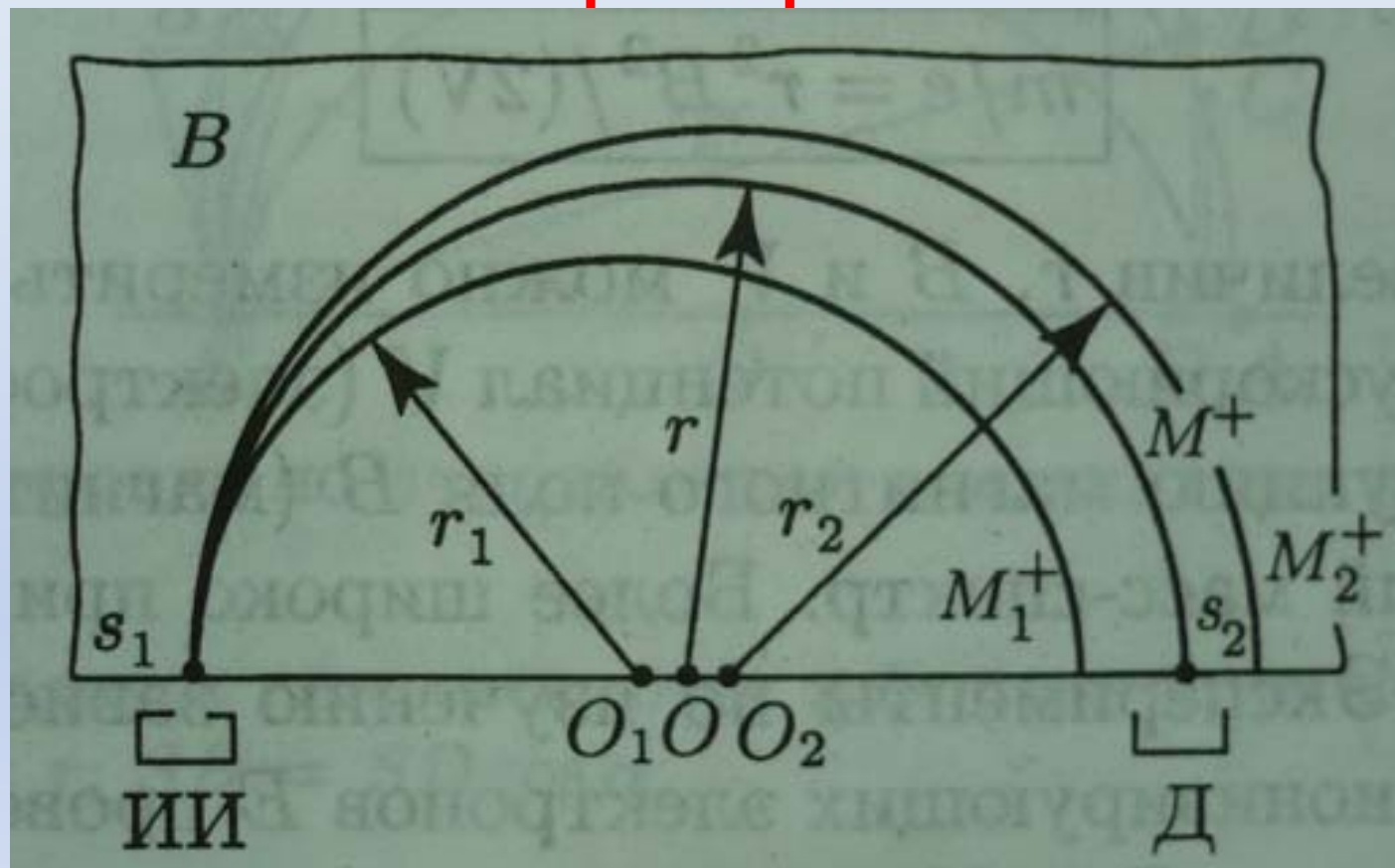


Схема масс-спектрометра: ИИ – ионный источник, Д – детектор ионов, s_1 и s_2 – входная и выходная щели, B – магнитное поле, перпендикулярное плоскости рисунка, O_1 , O , O_2 – центры и r_1 , r , r_2 – радиусы окружностей, по которым движутся ионы M_1^+ , M^+ и M_2^+ .

Принципиальная схема магнитного масс-спектрометра

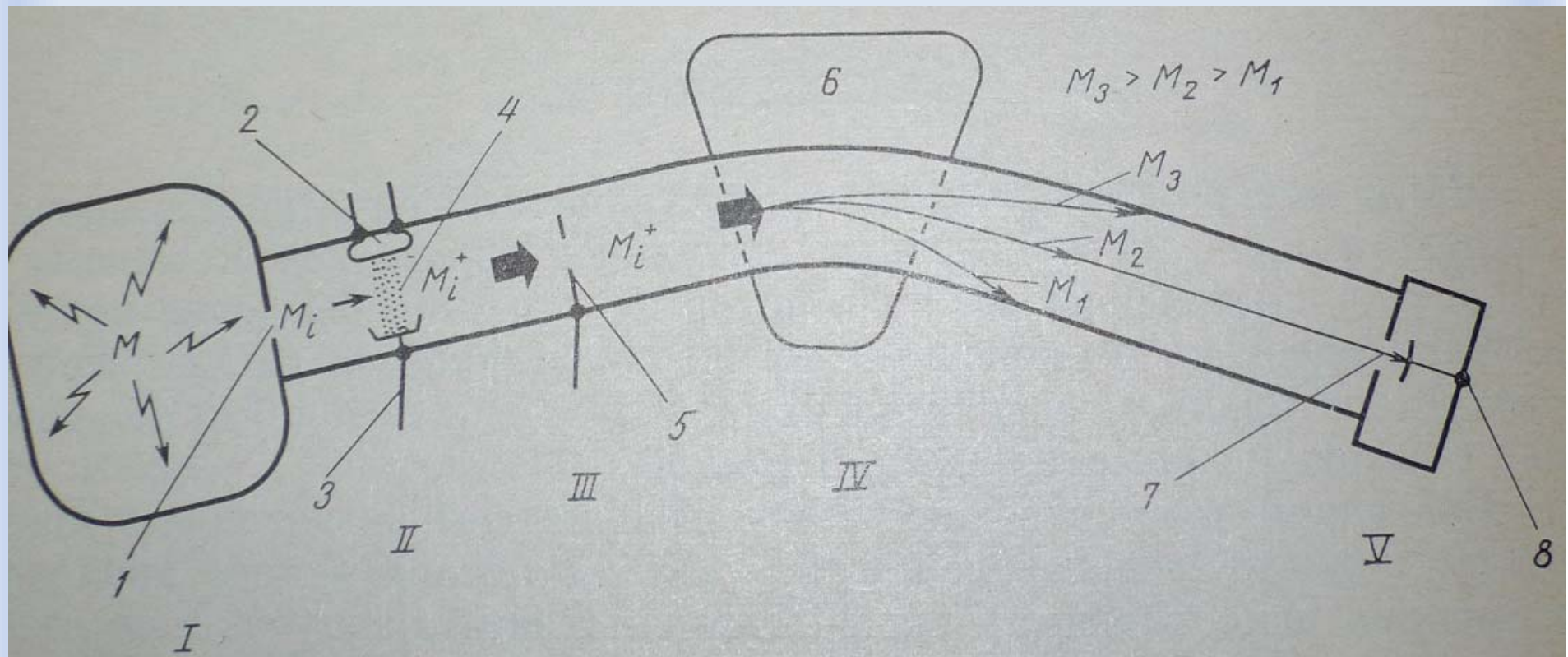
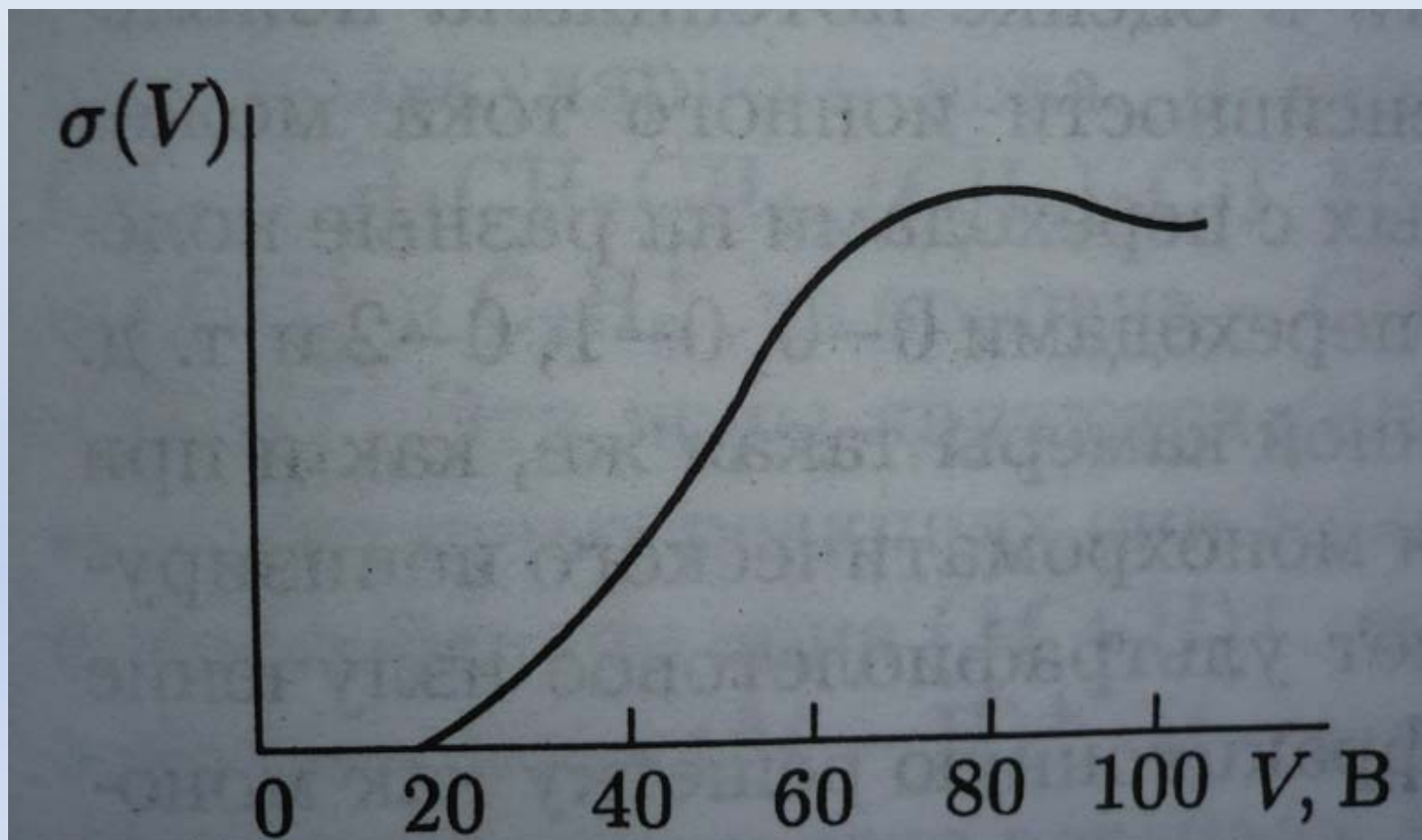


Схема магнитного масс-спектрометра с однократной фокусировкой: I – резервуар с образцом, II – зона ионизации, III – зона ускорения, IV – анализатор, V – детектор.

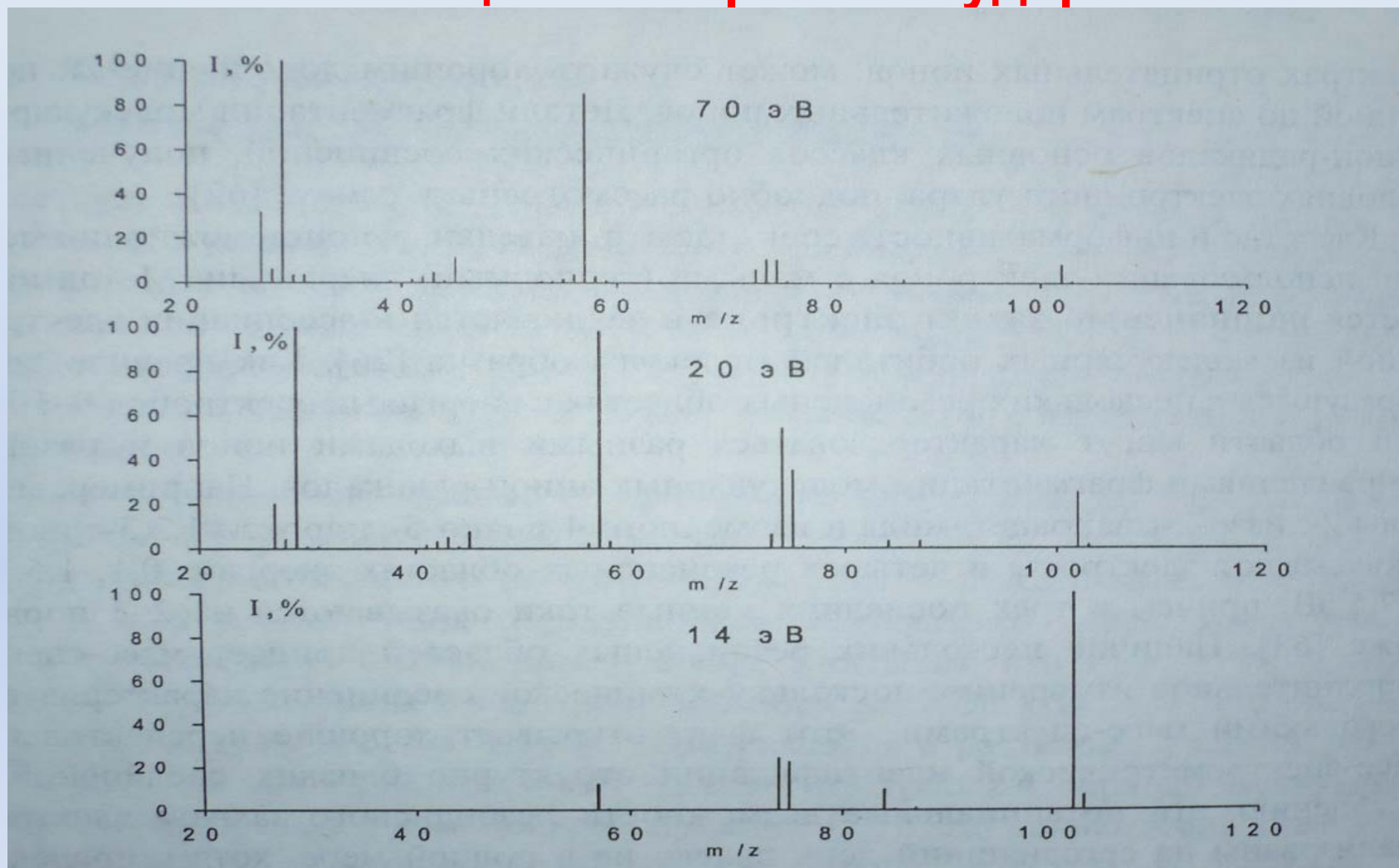
1 – натекатель; 2 – накаливаемый катод; 3 – анод; 4 – пучок ионизирующих электронов; 5 – электроды; 6 – магнит; 7 щель коллектора; 8 – электрический датчик

Ионизация электронным ударом



Зависимость эффективности ионизации от величины ускоряющего потенциала для ионизирующих электронов

Ионизация электронным ударом



Масс-спектр электронного удара этилпропионата:
 $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C(=O)-O-CH}_2\text{-CH}_3$
(молекулярная масса 102) при энергиях ионизирующих электронов 70, 20 и 14 эВ

КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ О ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Хроматография – метод разделения веществ, основанный на разности распределения веществ между двумя фазами – **подвижной** (называемой еще **элюентом**) и **неподвижной**. В случае газовой хроматографии подвижной чаще всего средой является **газ-носитель**, в нашем случае – гелий, неподвижной фазой в нашем случае является нанесенное на внутреннюю поверхность кварцевой трубки-капилляра **твердое вещество**, в зависимости от решаемых задач имеющее ту или иную химическую природу. В нашем случае, хроматографической колонки **HP5-MS**, неподвижной фазой является **(50%-фенил)-метилполисилоксан**:

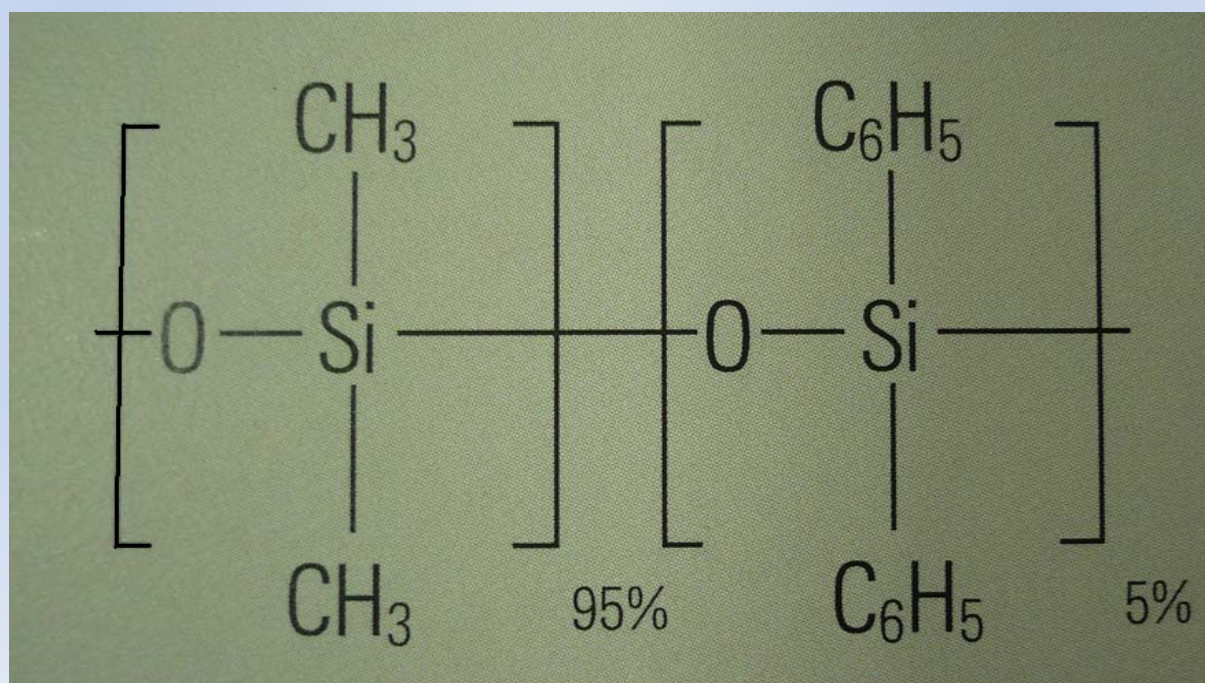
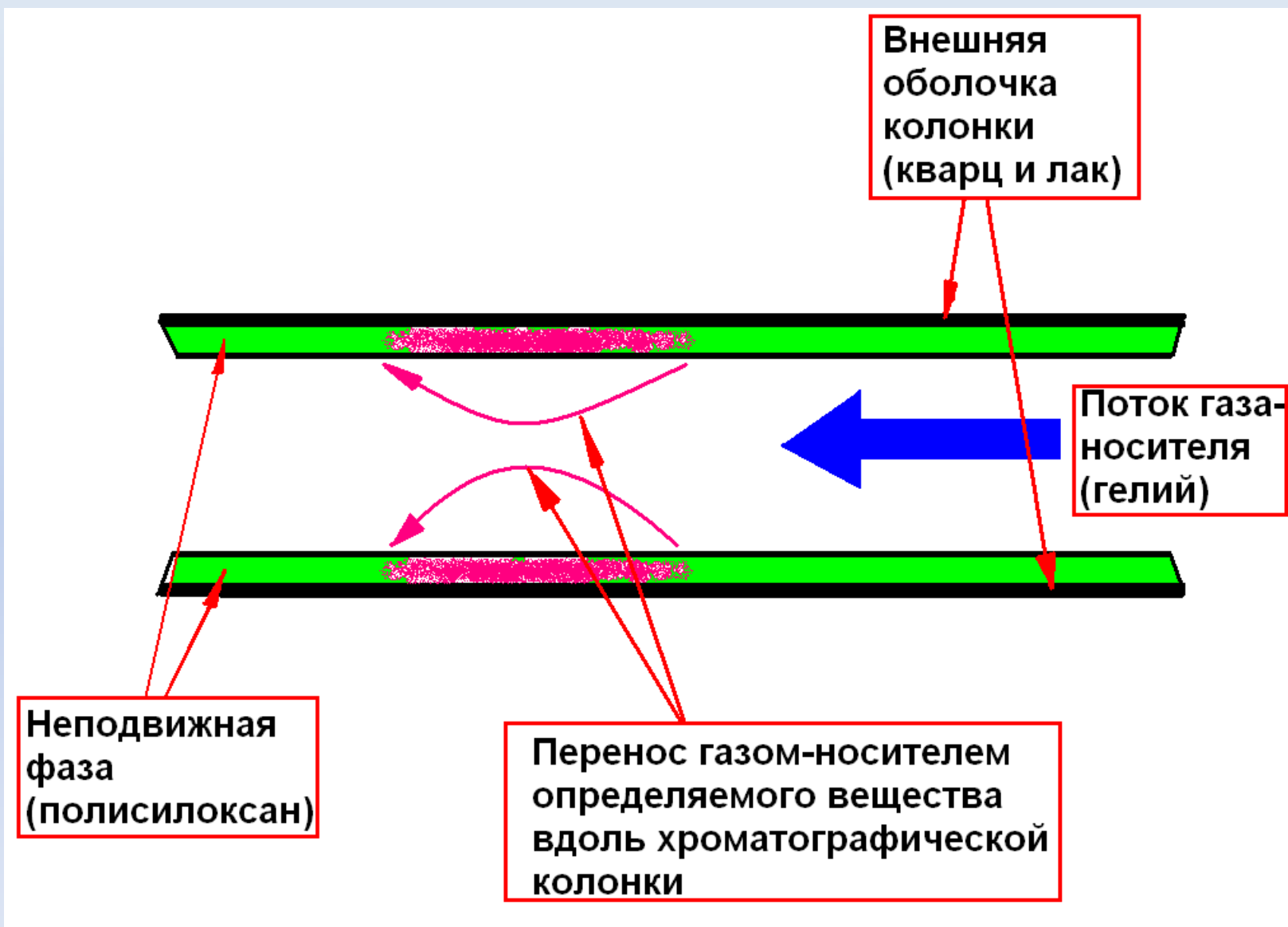


Схема работы хроматографической колонки



Характеристики вещества, получаемые в хроматографическом методе

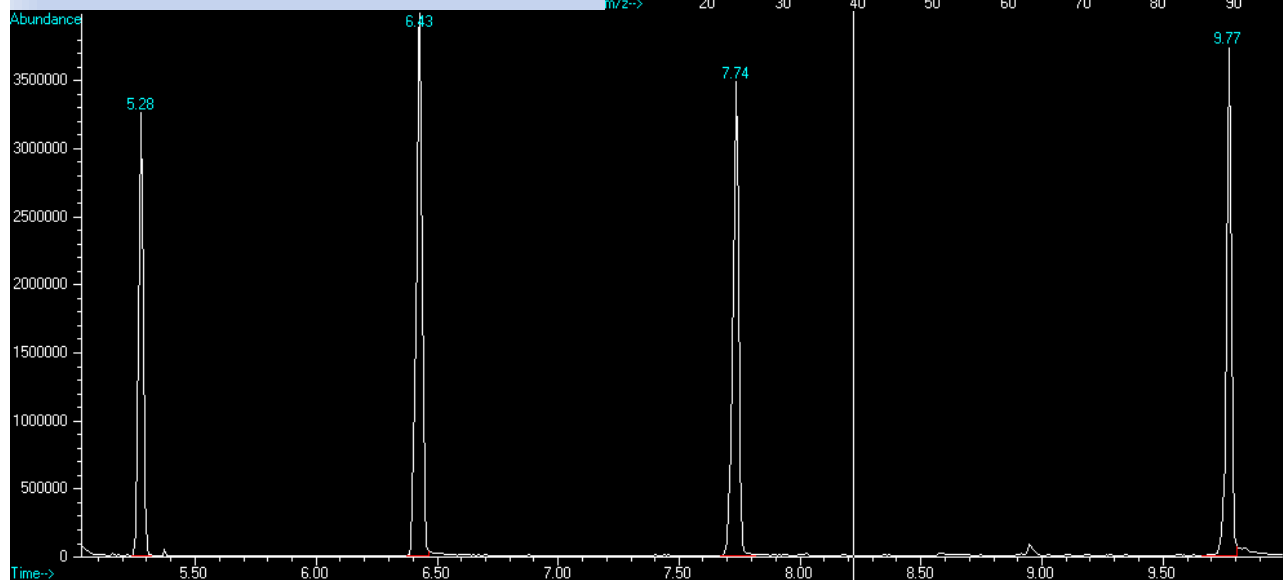
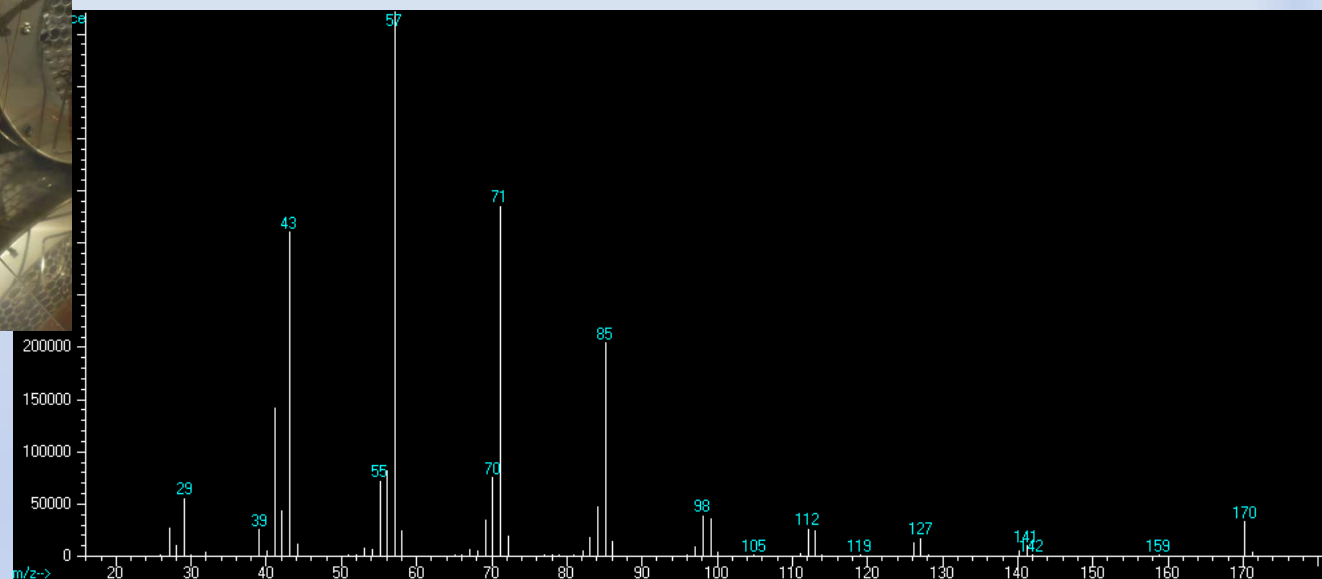
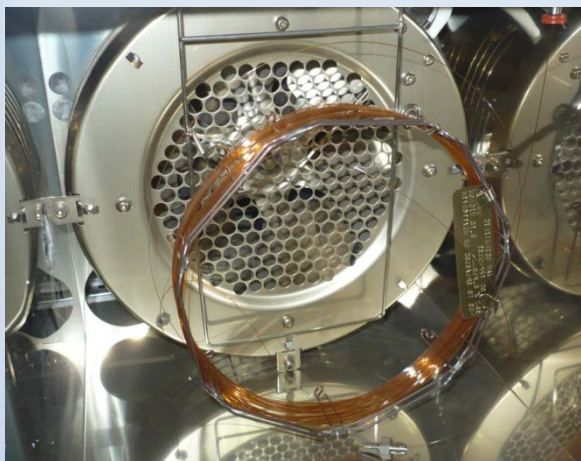
Время удержания (время выхода) — время, проходящее между моментом ввода анализируемой пробы в колонку, и моментом выхода вершины пика вещества из колонки.

Объем удержания — объем газа-носителя, который проходит по хроматографической колонке с момента ввода анализируемой пробы в колонку до момента выхода вершины пика вещества из колонки.

Индекс удержания — отношение времен удержания какого-то стандартного вещества (обычно для неполярных колонок какого-либо углеводорода известного строения) и определяемого вещества. Для одинаковых по химическому составу колонок является постоянной величиной.

Площадь хроматографического пика — параметр, характеризующий количество вещества в пробе.

ГАЗОВАЯ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ



Стыковка хроматографа и масс-спектрометра, ограничения, накладываемые при этом на метод анализа

Малые объемы пробы (1-10 мкл), малая (>1%) концентрация образца (обусловлено высокой чувствительностью методов газовой хроматографии и масс-спектрального анализа)

Масс-анализатор с малым временем развертки масс-спектра

Создание соединения-интерфейса между масс-анализатором и хроматографом: прогреваемое, инертное к проходящим через него соединениям

Сохранение высокого вакуума в масс-анализаторе при стыковке с хроматографом

Решение: капиллярная хроматографическая колонка, малый расход газа носителя, применение газовых молекулярных сепараторов, квадрупольный масс-анализатор, анализ соединений по характеристическим ионам

Количественный хромато-масс-спектрометрический анализ

Факторы, от которых зависит площадь пика.

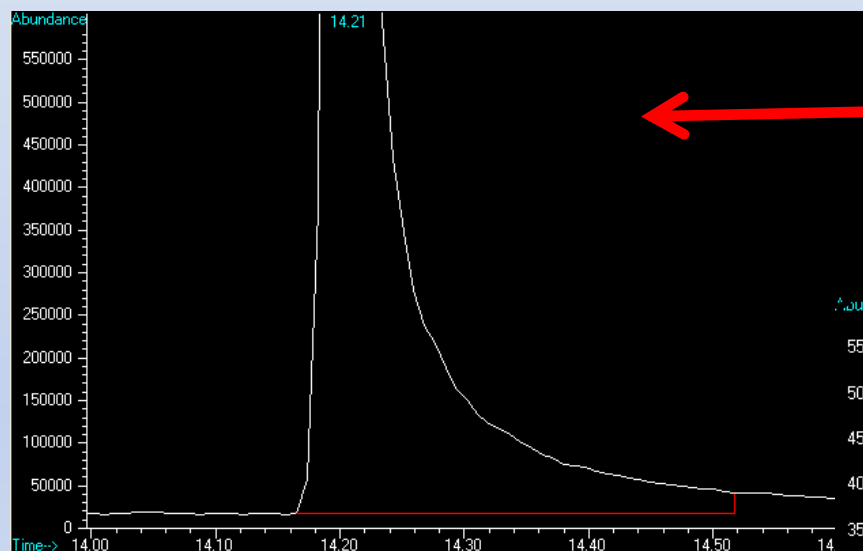
1. Количество частиц. Масс-спектрометрический сигнал пропорционален потоку частиц. Если мы имели концентрацию 1% по массе фенола ($M=94$ г/моль) и 1% урсоловой кислоты ($M=470$ г/моль), то их пики по площади будут отличаться.

2. Сечение ионизации. Любое вещество характеризуется своей уникальной величиной сечения ионизации, т.е. количеством ионов, образовавшихся из молекул в условиях эксперимента. При электронном ударе примерно одна из 10 000 молекул тонируется. Это «примерно» зависит от структуры соединения и может изменяться в широком диапазоне. Это означает, что одинаковые навески двух разных веществ после ионизации приведут к возникновению разного количества ионов. Как следствие, площади пиков на хроматограмме, пропорциональные величине полного ионного тока, на масс-хроматограммах будут существенно различаться.

3. Дискриминация по массе. Оказывается, что анализатор масс любого типа пропускает ионы с разными значениями m/z по-разному. В результате 100 ионов с m/z 56 дадут пик с интенсивностью, отличной от пика 100 ионов с m/z 326. Если два соединения в смеси имеют существенно различающиеся молекулярные массы, то дискриминация по массе скажется и на интенсивностях хроматографических пиков по полному ионному току.

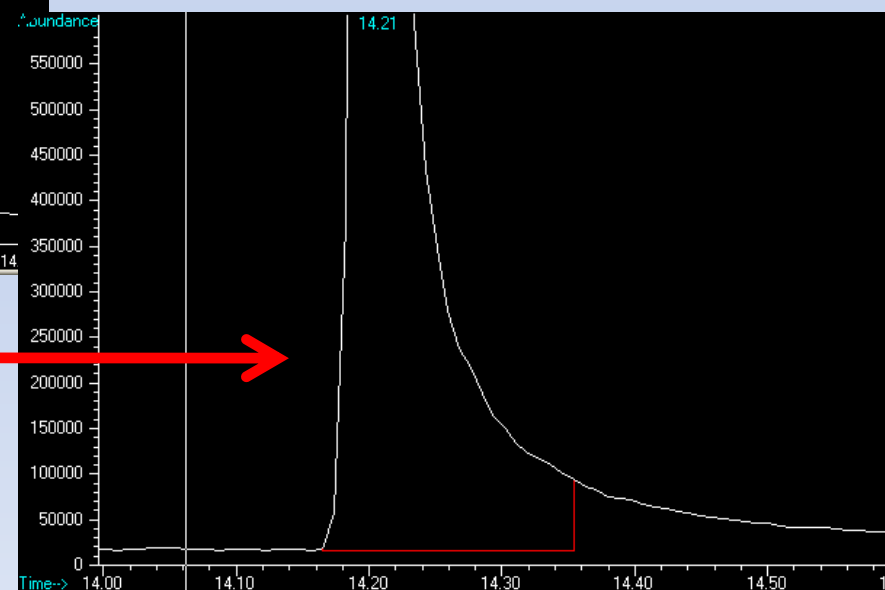
Количественный хромато-масс-спектрометрический анализ

Субъективный фактор – ручное интегрирование площади хроматографического пика:



Интенсивность сигнала
7 986 950 единиц

Интенсивность сигнала
7 607 560 единиц



Разница – в 4,8%

Количественный хромато-масс-спектрометрический анализ

Метод внешнего стандарта:

Для прибора, на котором производится анализ, готовится образец с заведомо известной концентрацией определяемого вещества. Для большей точности делается несколько разведений, записывают хроматограммы и получают калибровочную зависимость. Далее записывается проба с неизвестной концентрацией вещества и по величине площади хроматографического пика и калибровочной зависимости делается вывод о содержании в пробе вещества.

Метод внутреннего стандарта

Также, как и в случае метода внешнего стандарта, приготавливаются калибровочные растворы определяемого вещества и записываются их хроматограммы. Затем к образцу, имеющему в своем составе определяемое вещество, добавляется определенная порция определяемого вещества. Зная сигнал, который должен быть дан концентрацией, созданной добавлением вещества, определяют количество образца в исходной пробе.

**ГАЗОВАЯ ХРОМАТО-МАСС-
СПЕКТРОМЕТРИЯ
НА ХРОМАТО-МАСС-
СПЕКТРОМЕТРАХ
Hewlett Packard G1800A
Agilent 6890N**

Требования к образцам:

Общие требования:

1. Через хроматограф не проходят соли, полимеры, смолы, вещества с большой молекулярной массой (от 650 и выше). Поэтому такие соединения следует подвергать модификациям или же не приносить на хромато-масс-спектрометрический анализ – ничего разумного анализ показать не сможет.
2. Кислоты и их смеси желательно перевести в эфиры (желательно метиловые – они есть в базах масс-спектроскопических данных). Амины можно ацилировать. Иначе хроматографические пики на колонках с неполярной фазой получаются слишком широкие, и могут «закрывать» пики других соединений в смеси.
3. Не стоит приносить смеси с осадками, но если это неизбежно, то следует указать природу осадка.

Требования к образцам:

Образцы в растворе:

1. Необходимо указать растворитель. При прочих равных лучше использовать более легкокипящий растворитель (метанол, хлороформ), т.к. в случае более высококипящего растворителя задержку включения масс-анализатора на проход фронта растворителя выставляют больше, до 8 мин. включительно, в результате чего все соединения, которые выходят до времени включения масс-анализатора, обычно остаются неопределенными.
2. Необходимо как можно точнее указать концентрацию основного компонента в смеси. Желательно иметь это содержание около 0,5% по массе.
3. Целесообразно проверить растворитель/растворители на наличие примесей.
4. В случае исследования результатов какого-то химического процесса целесообразно проверить на наличие примесей исходные вещества, особенно если в их чистоте имеются сомнения (вещества низкой квалификации по чистоте, с длительного хранения и т.д.).

Требования к образцам:

Жидкие и твердые образцы веществ в чистом виде:

1. Необходимо указать растворитель (растворители), в котором возможно провести растворение образцов, при этом целесообразно указать особенности растворения – возможно, растворение происходит, но медленно, или растворение можно провести при нагревании и т.д.
2. Если образец представляет собой смесь веществ, желательно перечислить основные компоненты смеси и их примерное содержание.
3. Если для жидкого образца известна температура кипения, ее следует привести.
4. Указать, какие соединения могут оказаться в осадке при растворении в указанном заказчиком растворителе.

Требования к заявкам:

! Заявка должна быть оформлена возможно более полно, чем больше информации о предполагаемом составе и характере пробы у оператора, тем больше информации **будет потом у заказчика.** **!**

Не следует забывать указывать на заявке фамилию, телефон, оператор может разрешить часть возникающих вопросов по телефону

Шифр пробы должен быть не более **8** символов, применяются латиница, цифры, знаки «_» и «-»

Структурные формулы следует приводить четко, на их основе потом определяется возможный путь фрагментации соединения под электронным ударом.

Не следует упускать возможность написать возможную брутто-формулу соединений, оператор может, конечно, по структурной формуле написать брутто-формулу, но это не является его основной работой.

Молекулярные массы целесообразно приводить с округлением в меньшую сторону до целых, если входят в соединение хлор или бром – то с учетом меньшего по массе изотопа (т.е. хлор – **35** а.е.м., бром – **79** а.е.м.).

The form is titled 'Заявка на анализ' (Request for analysis) and is divided into several sections. Red arrows point to the following fields:

- Лаборатория** (Laboratory): Points to the 'Химик' (Chemist) field.
- Шифр пробы:** (Sample code): Points to the 'Шифр пробы:' field.
- Предполагаемый состав смеси:** (Suspected mixture composition): Points to the 'Структурные формулы / брутто-формулы / М.в.' (Structural formulas / gross formulas / M.w.) field.
- Образец в растворе:** (Sample in solution): Points to the 'Образец в растворе. Указать растворитель и процентное содержание по основной компоненте (обычно 1%):' (Sample in solution. Indicate solvent and percentage content by the main component (usually 1%):' field.

The form also includes fields for 'Химик' (Chemist), 'Инициалы/комн.' (Initials/room), 'Обычные условия для съёмки: Тиспарителя = 280 C°' (Normal conditions for sampling: Tisparity = 280 C°), 'Тиспарителем меняется от 50 C° до 280 C°' (Tisparity changes from 50 C° to 280 C°), 'Указать особые условия для записи хромато-масс-спектрограммы:' (Indicate special conditions for recording chromatography-mass spectrometry), 'З А Д А Ч А (нужное отметить):' (Task (check the necessary)), 'а) Записать и передать ХМС' (a) Record and transfer HMC), 'б) Идентифицировать компоненты смеси с интенсивностью больше ... %' (b) Identify components of the mixture with intensity greater than ... %), 'в) Идентифицировать и интерпретировать компоненты смеси с интен. больше ... %' (v) Identify and interpret components of the mixture with intensity greater than ... %), 'г) Все ли смеси пройдут через хроматограф ХМС (присутствие нелетучих соединений, смол, недостаточно высокая температура) да нет' (g) Will all mixtures pass through the HMC chromatograph (presence of non-volatile compounds, resins, insufficiently high temperature) yes no), 'Образец в чистом виде. Указать возможные растворители:' (Sample in pure form. Indicate possible solvents:), 'Зав. лабораторией:' (Lab head:), 'Дата:' (Date:), and 'Зав. ЛФМИ:' (Lab head:).

Требования к заявкам:

Указать особые условия для записи хромато-масс-спектрограммы - означает указать метод, которым произвести запись, требования к температуре источника и детектора, время, с которого проводить интегрирование пиков, их можно обсудить с оператором, чтобы понять, какой именно режим предпочтителен

Лаборатория	Шифр пробы:	ХМС
Химик	Обычные условия для съемки: Температура испарителя = 280 °С	Указать особые условия для записи хромато-масс-спектрограммы:
№ тел./комн.	Температура колонки меняется от 50 °С до 280 °С	
Предполагаемый состав смеси: Структурные формулы / брутто-формулы / М.в.		З А Д А Ч А (нужно отметить): а) Записать и передать ХМС ☐ б) Идентифицировать компоненты смеси с интенсивностью больше ... % ☐ в) Идентифицировать и интерпретировать компоненты смеси с интен. больше ... % ☐ г) ☐ Вся ли смесь пройдет через хроматограф ХМС (при отсутствии нелетучих соединений, смол, недостаточно высокая температура) да ☐ нет ☐ Образец в растворе. Указать растворитель и процентное содержание по основной компоненте (обычно 1%): Образец в чистом виде. Указать возможные растворители:
Зав. лабораторией:		
Дата:	Зав. ЛФМИ:	

а) Записать и передать ХМС — означает передать файл, сгенерированный управляющим прибором компьютером при записи образца. Обработка его ведется уже химиком на своем компьютере при помощи специальной программы (Stand Alone Review Data)

б) Идентифицировать компоненты смеси — означает провести идентификацию путем сравнения масс-спектров соединений смеси с имеющимися базами масс-спектральных данных (около 500 тыс. соединений)

в) Идентифицировать и интерпретировать компоненты смеси — означает провести идентификацию по базам данных для всех пиков, для которых это возможно, а для которых невозможно — предположить возможные структуры соединений на основе априорной информации и характера масс-спектра

г) - Особые требования к представлению результатов (обсудить с оператором)

Требования к заявкам:

Лаборатория	Шифр пробы:		ХМС
Химик	Обычные условия для съёмки: Температура = 280 °C Температура меняется от 50 °C до 280 °C		Указать особые условия для записи хромато-масс-спектрограммы:
Метел/комн.			
Предполагаемый состав смеси: Структурные формулы / брутто-формулы / М.в.		ЗАДАЧА (нужное отметить): а) Записать и передать ХМС ☐ б) Идентифицировать компоненты смеси с интенсивностью больше ... % ☐ в) Идентифицировать и интерпретировать компоненты смеси с интен. больше ... % ☐ г) ☐ Вся ли смесь пройдет через хроматограф (присутствие нелетучих соединений, смол, недостаточно высокая температура) да ☐ нет ☐ Образец в растворе. Образец в чистом виде. Указать растворитель и Указать возможные процентное содержание растворители: по основной компоненте (обычно 1%):	
Зав. лабораторией:			
Дата:		Зав. ЛФМИ:	

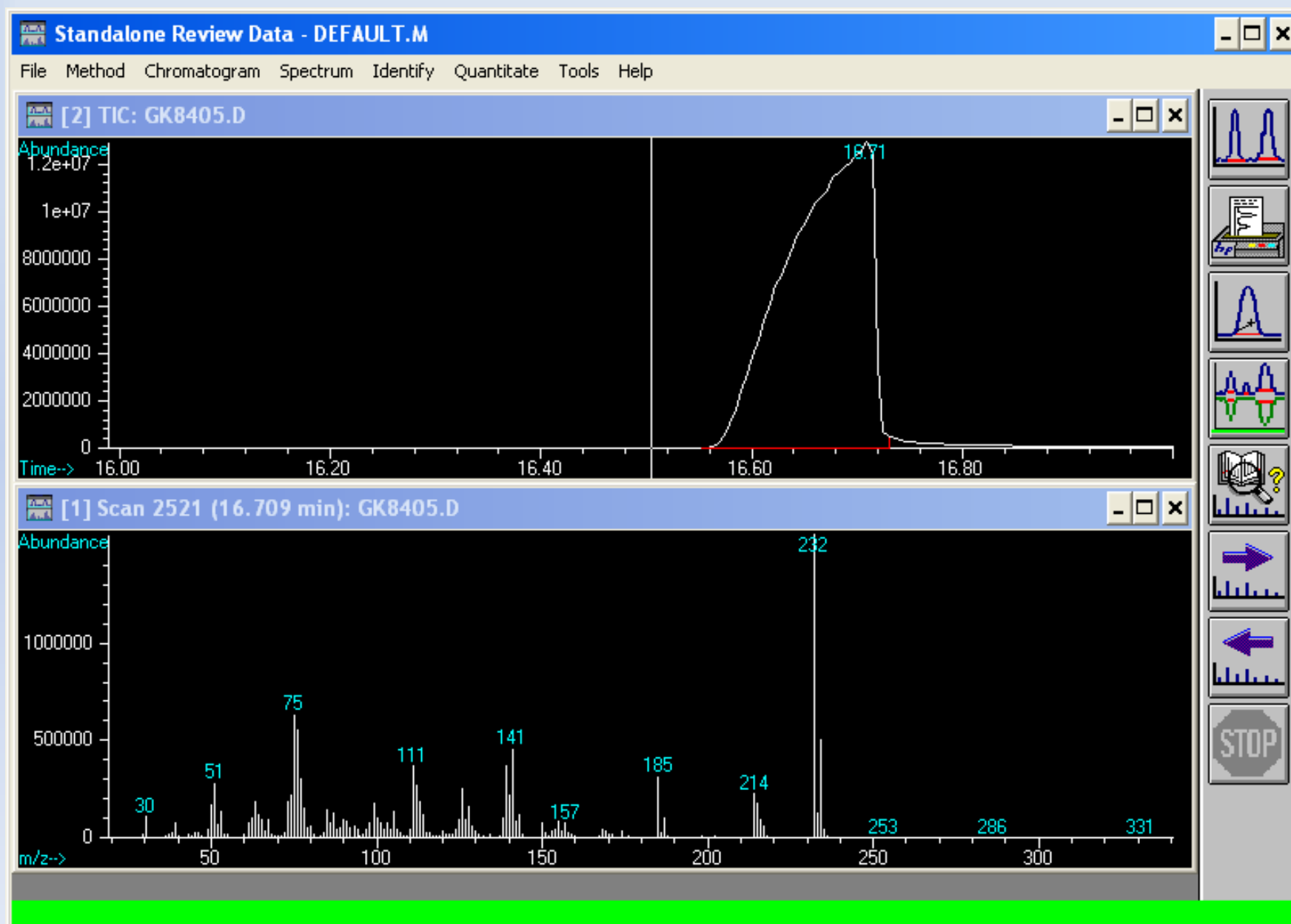
Если химик не уверен, что вся его смесь пройдет в стандартных условиях через хроматографическую колонку, он должен особо обговорить анализ данной пробы с оператором

Указать возможные растворители для образца, если образец в чистом виде

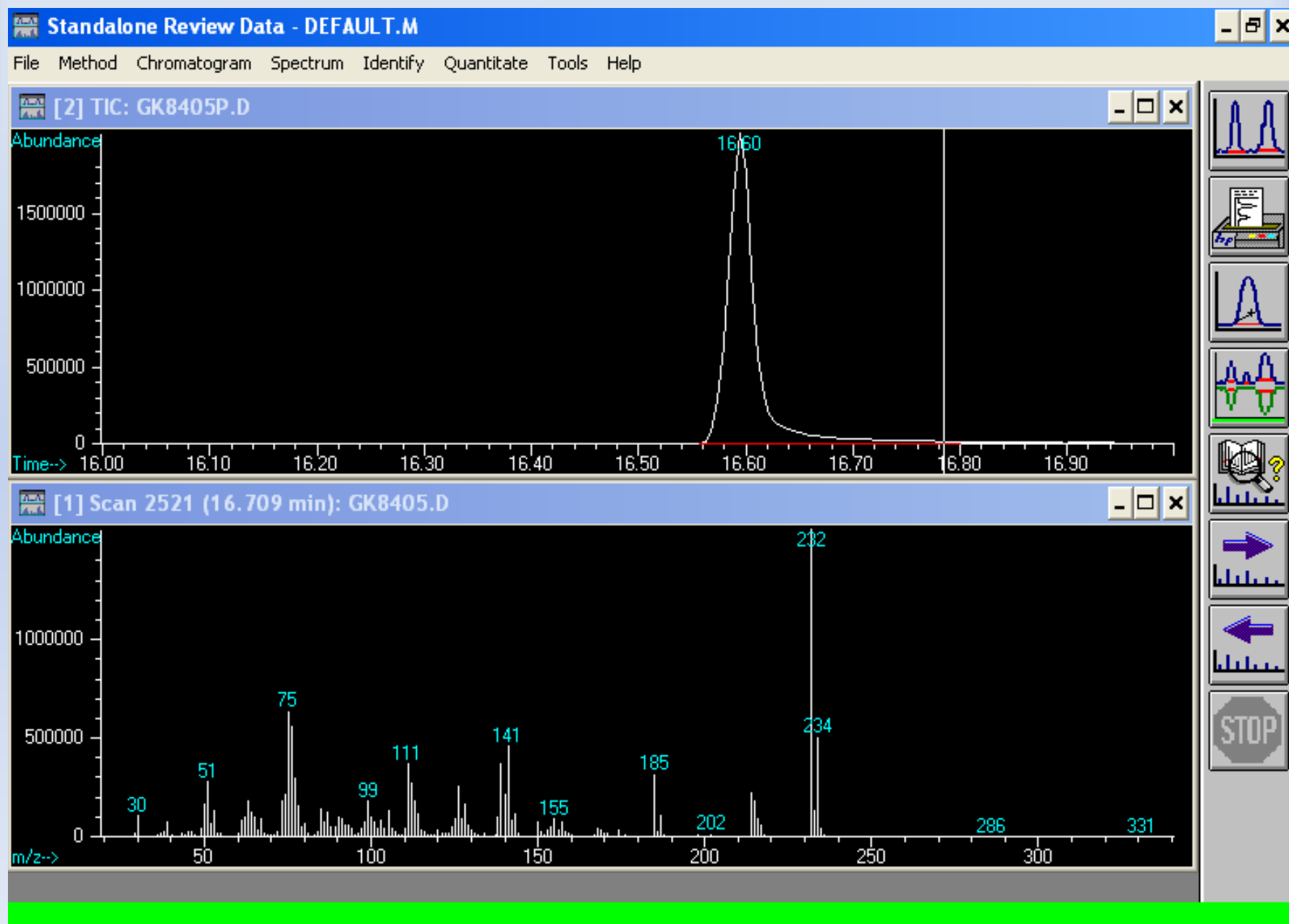
Указание даты позволяет в дальнейшем легко найти вашу заявку (при хранении заявки сортированы по дате)

Указать концентрацию по основному веществу в процентах, допустимо указать навеску вещества и объем/массу растворителя, израсходованного на создание пробы, при использовании легкокипящих растворителей на емкости с образцом целесообразно делать метку маркером, обозначающую уровень растворителя сразу после приготовления

«Зашкаленная» проба



«Зашкаленная» проба



Возможности прибора Hewlett Packard G1800A

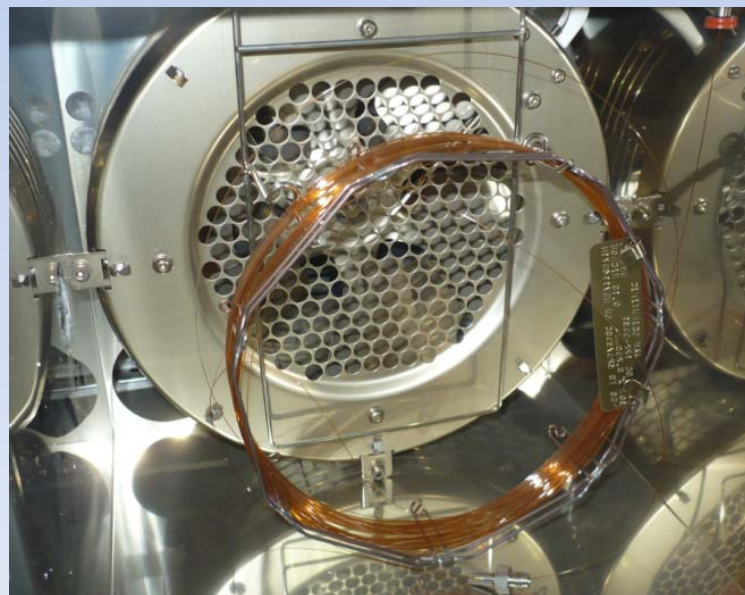


Газовый хромато-масс-спектрометр HP G1800A

Возможности прибора Hewlett Packard G1800A

Особенности:

1. Ручной ввод образца
2. Диапазон измеряемых масс от 10 до 650 а.е.м.
3. Программируемое изменение температуры хроматографической колонки от 50 до 300°C
4. Анализ жидких проб – веществ в растворе
5. Анализ жидкостей – индивидуальных веществ
6. Анализ чистоты растворителей
7. Анализ газовых проб



Возможности прибора Agilent 6890N



Рис. Газовый хромато-масс-спектрометр Agilent 6890N

Возможности прибора Agilent 6890N

Особенности

:

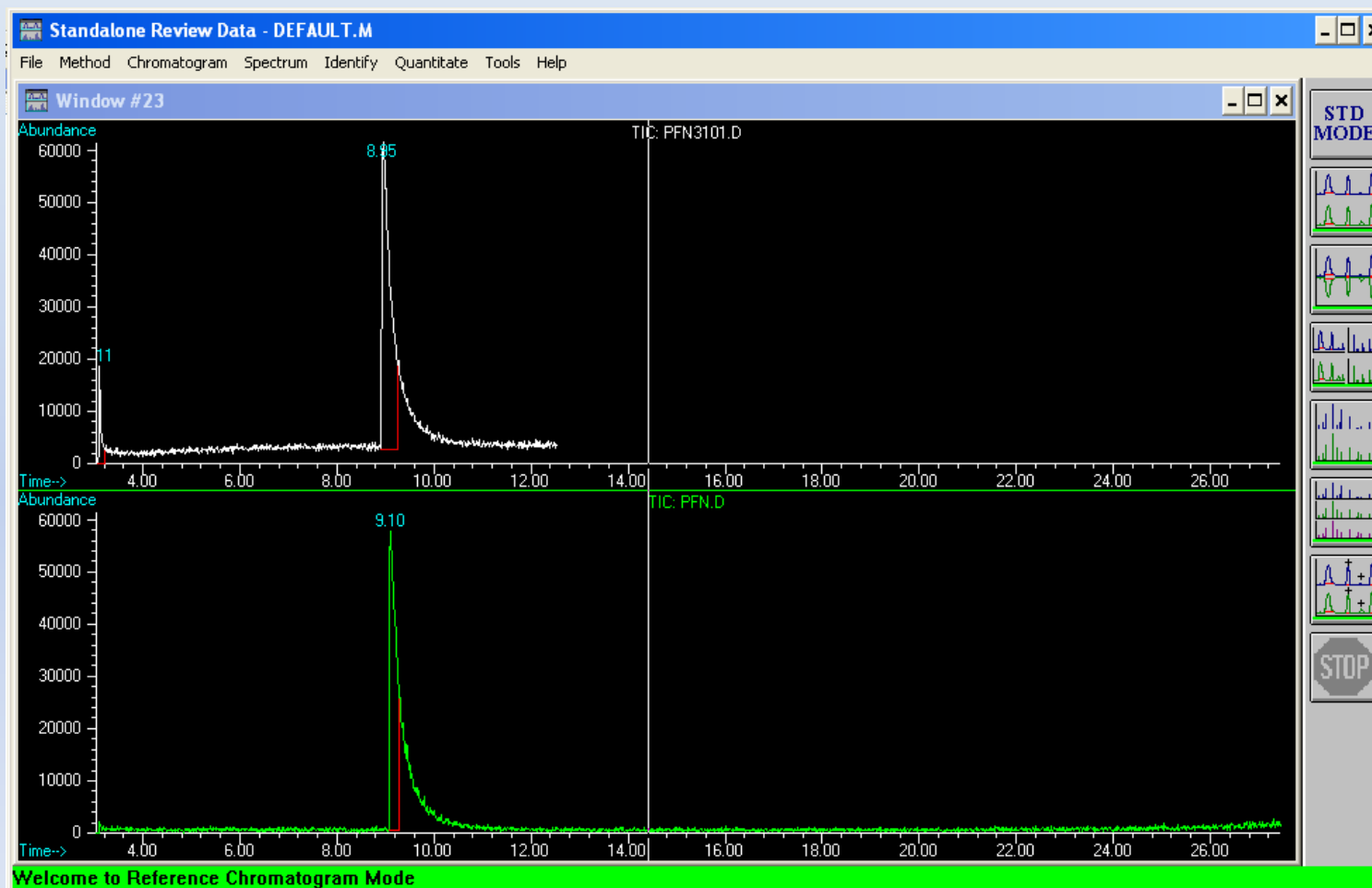
- 1. Автоматический ввод образца/серии образцов**
- 2. Диапазон измеряемых масс от 10 до 850 а.е.м.**
- 3. Программируемое изменение температуры хроматографической колонки от 50 до 280°C**
- 4. Анализ жидких проб – веществ в растворе**
- 5. Возможность анализа легкокипящих образцов (температура кипения которых меньше либо больше температуры кипения растворителя)**
- 6. Возможность подбора хроматографической колонки под узкоспециализированные задачи: анализ нефтепродуктов, лекарственных препаратов, разделение оптических изомеров и т.д.**
- 7. Возможность подключения других модулей (в частности, термоаналитической приставки)**



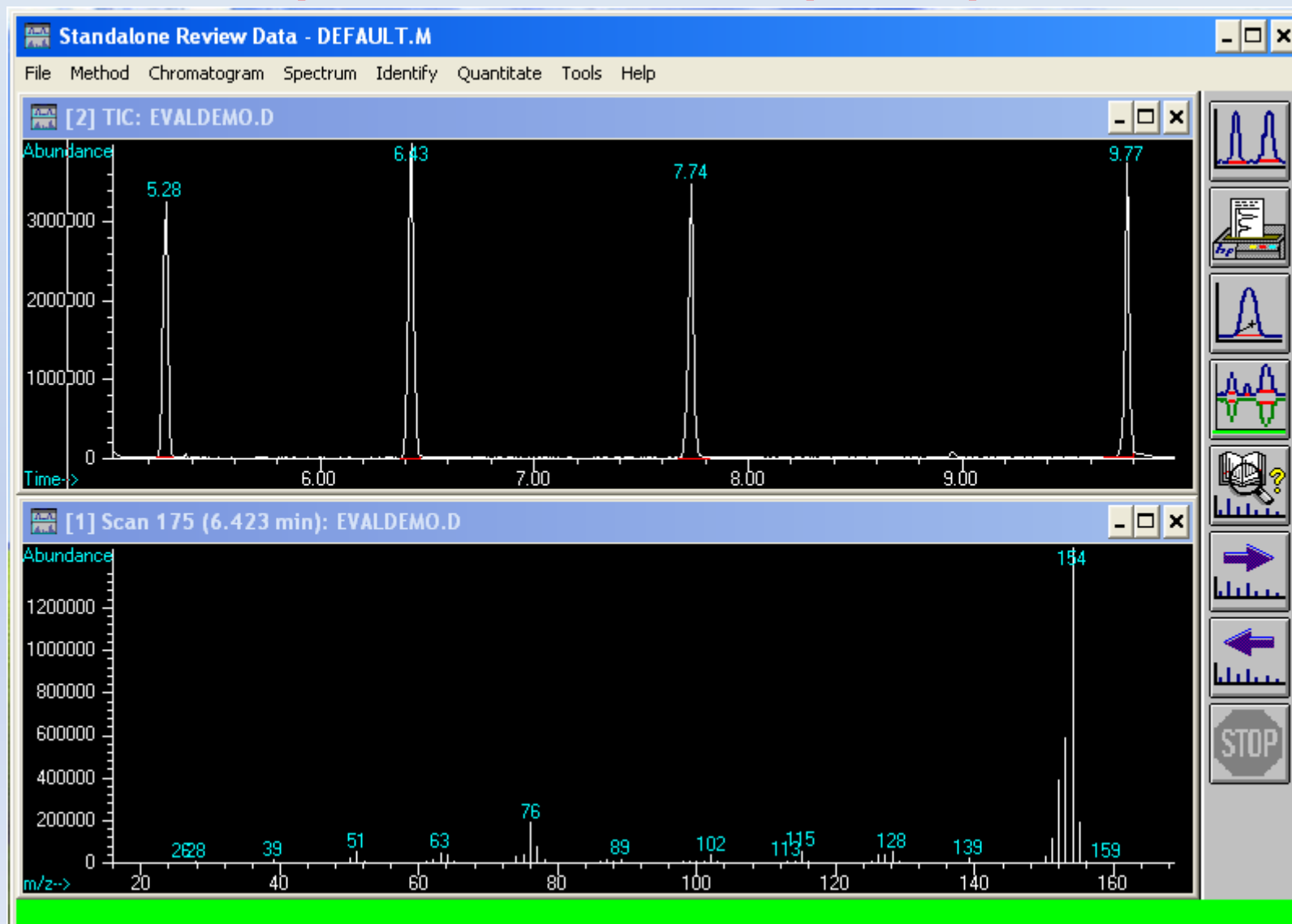
**ОБРАБОТКА ПОЛУЧЕННЫХ
РЕЗУЛЬТАТОВ В
ХРОМАТО-МАСС-
СПЕКТРОМЕТРИИ**

Обработка данных хромато-масс-спектрометрии – программа

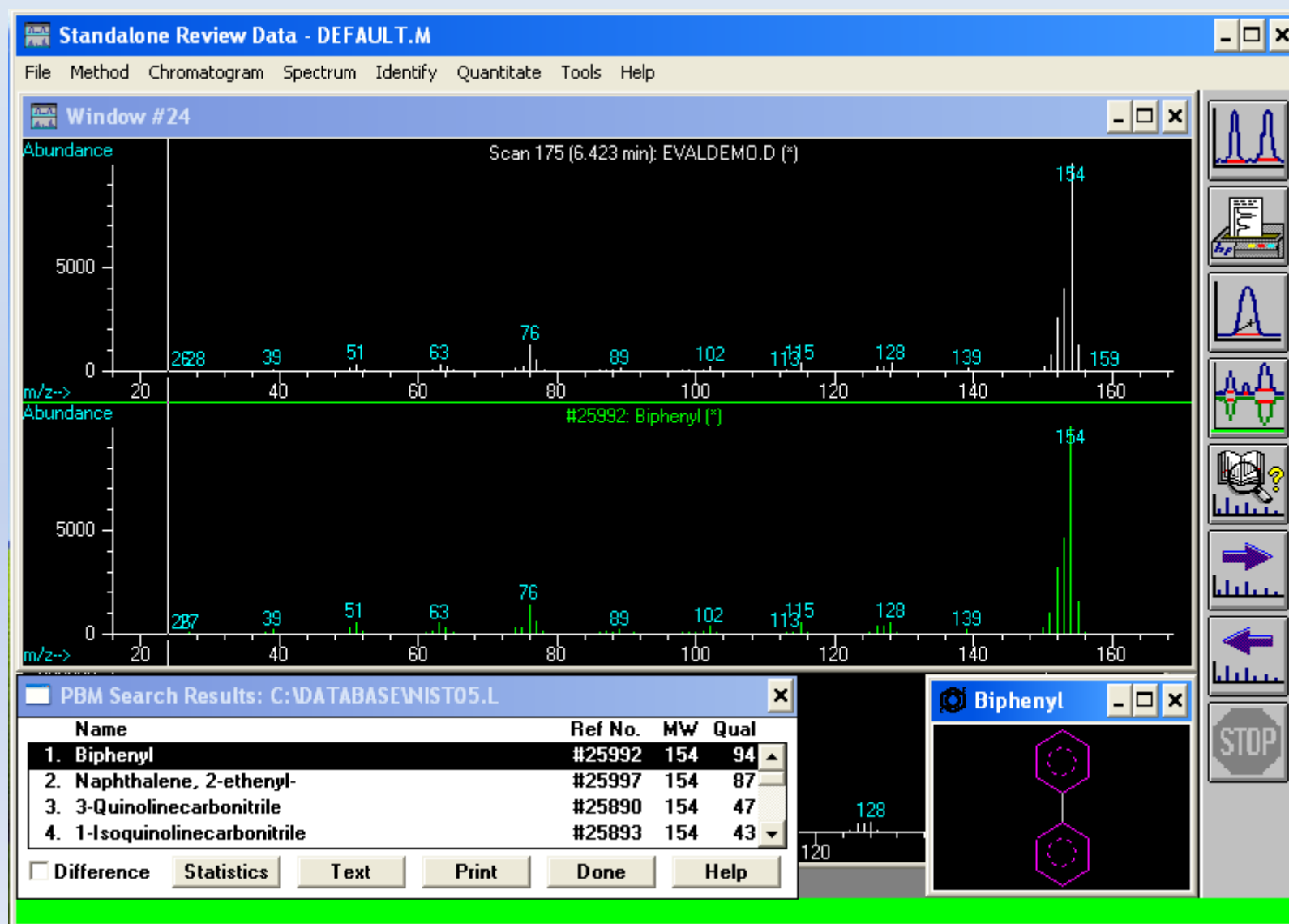
Stand Alone Review Data



Обработка данных хромато-масс-спектрометрии



Обработка данных хромато-масс-спектрометрии



Библиотеки масс-спектральных данных

NIST 02, NIST 05 – библиотеки масс-спектральных данных, созданные и поддерживаемые Национальным институтом стандартизации и технологии США, около 300 000 масс-спектров.

WILEY – библиотека масс-спектральных данных, созданная профессором Мак-Лафферти, при участии Национального бюро стандартов США, около 450 000 масс-спектров, во многом пересекается с библиотеками NIST.

Библиотеки, созданные и поддерживаемые в НИОХ СО РАН, по природным соединениям, веществам, часто используемым в синтезах химиками НИОХ СО РАН, продуктам и полупродуктам синтезов – суммарно до 10 000 масс-спектров. Содержат, помимо самих масс-спектров, информацию о методе записи хроматограммы, из которой взят масс-спектр, время удержания или индекс удержания.

Литературный поиск при помощи РЖХ, каталогов CAS и Belstein – в редких случаях.



**Программа
Stand Alone Review Data
доступна для установки на любой компьютер
НИОХ СО РАН под управлением операционных
систем Windows 95, 98, 2000, NT 4, XP**

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

**Масс-спектрометр высокого разрешения
Thermo Electron DFS
(Double Focusing System – Двойная система
фокусировки)**



**Масс-спектрометр высокого разрешения с
хроматографической приставкой Thermo Electron DFS**

Thermo Electron DFS – прибор с двойной фокусировкой ионного пучка:

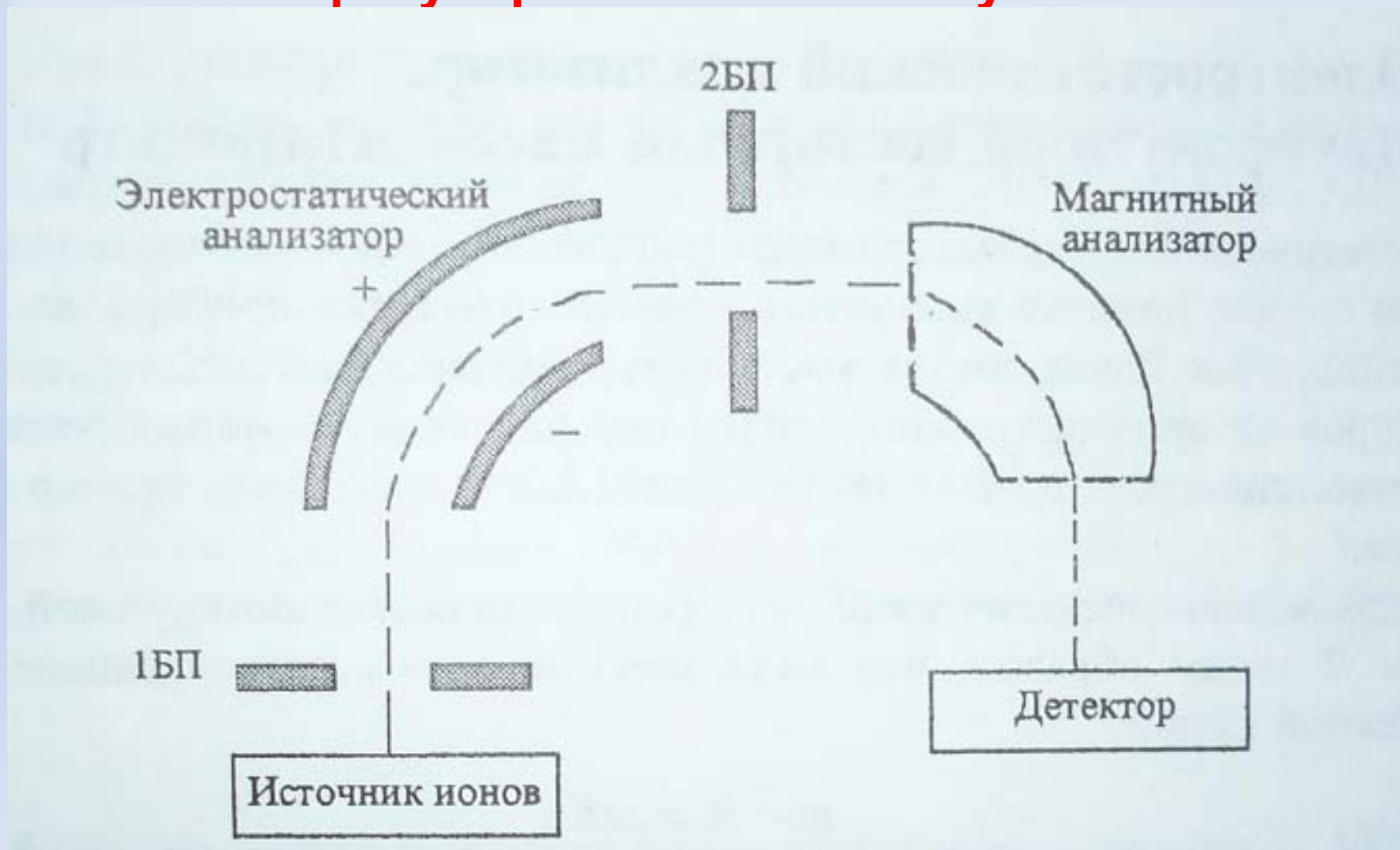
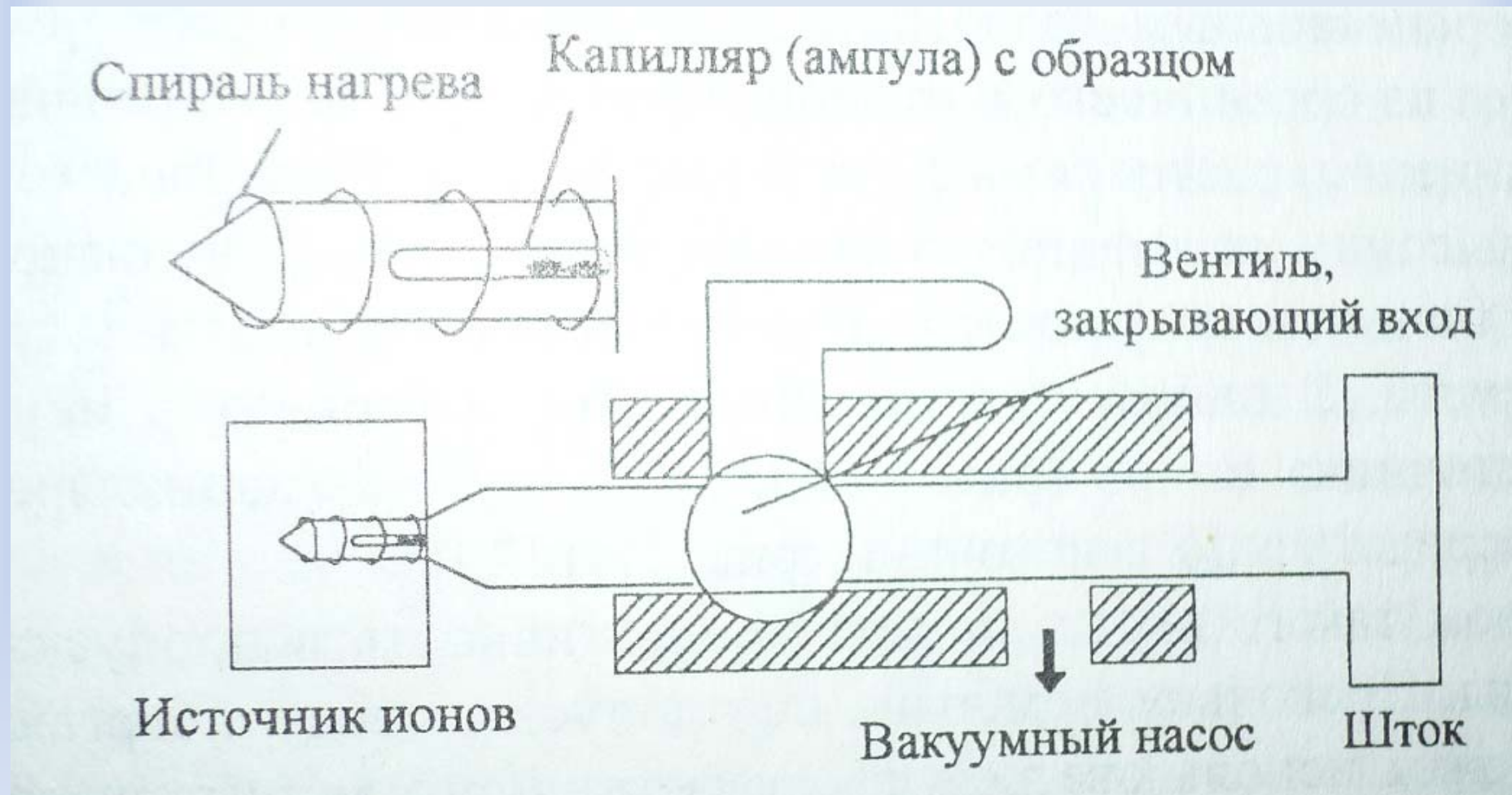


Схема масс-спектрометра с двойной фокусировкой

Схема прямого ввода образца в масс-спектрометр:



Особенности прибора Thermo Electron DFS

1. При использовании штока прямого ввода для химической ионизации возможен нагрев образца до температуры **1600 °C**
2. При использовании штока прямого ввода возможен нагрев образца до температуры **360 °C**
3. Диапазон измеряемых масс до **6 000** а.е.м.
4. Диапазон точно определяемых масс до **1 500** а.е.м. (зависит от наличия стандартов)
5. Ручной прямой ввод образца в масс-спектрометр
6. Хроматографический ввод образца в масс-спектрометр (ожидается ввод в эксплуатацию)
7. Ручной ввод образца в хроматограф, соединенный с масс-спектрометром
8. Возможность ионизации электронным ударом
9. Возможность химической ионизации (при установке дополнительных приспособлений)
10. Малые количества веществ, расходуемых при проведении анализа

Требования к заявкам:

**Целесообразно указать
электронный адрес,
помимо комнаты и
телефона**

**Обязательно
указание, до какой
температуры
образец химически
стабилен**

Лаборатория		Шифр пробы		МС DFS Thermo Electron Corporation	
Химик		Задача : Запись МС Определение ММ Определение БФ			
№ тел./комн		☐ ☐ ☐			
Т кип/давл мм).....	Т возг/давл мм).....	Т стаб	Растворитель для кристаллических соединений		
Тпл	(10 мг за 5 мин)				
Предполагаемая структурная формула			Результаты анализа: Расчетное m/z Измеренное m/z Температурный режим.....		
Предполагаемая брутто-формула		Предполагаемый М.в.			
.....					
Зав. лабораторией.....			Заведующий ЛФМИ:		
Дата.....					

**Обязательно
указание
растворителя, в
котором образец
хорошо растворим**

**Указать молекулярный
вес или интервал, где
следует искать
молекулярный ион
образца**

Требования к заявкам:

Запись МС – означает просто запись масс-спектра, например, для размещения его в статье или отчете, не определяется точная масса и брутто-формула

Определение брутто-формулы – на основании значения молекулярной массы и некоторой априорной информации возможно определить с той или иной ошибкой комбинацию атомов, имеющих такой же молекулярный вес

Лаборатория	Шифр пробы	МС DFS Thermo Electron Corporation
Химик	Задача : Запись МС Определение ММ Определение БФ	
№ тел./комн	☐	☐ ☐
Т кип/давл мм)..... Тпл	Т возг/давл мм)..... (10 мг за 5 мин)	Т стаб Растворитель для кристаллических соединений
<i>Предполагаемая структурная формула</i>		Результаты анализа: Расчетное m/z..... Измеренное m/z..... Температурный режим.....
<i>Предполагаемая брутто-формула</i>	<i>Предполагаемый М.в.</i>	
Зав. лабораторией..... Дата.....		Заведующий ЛФМИ:

Определение ММ – означает определение молекулярной массы с точностью обычно до четвертого знака после запятой

Разрешающая способность масс-спектрометра

$$R = \frac{m}{\Delta m}$$

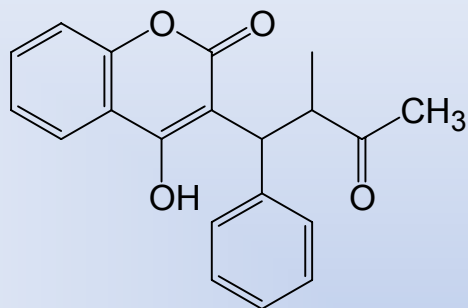
Необходимые разрешающие способности для разделения пиков, имеющих массу, близкую к 400 а.е.м.

Δm	R
1	400
0.5	800
0.1	4 000
0.05	8 000
0.01	40 000
0.007	60 000



Увеличивая разрешающую способность, мы расплачиваемся за это ухудшением чувствительности





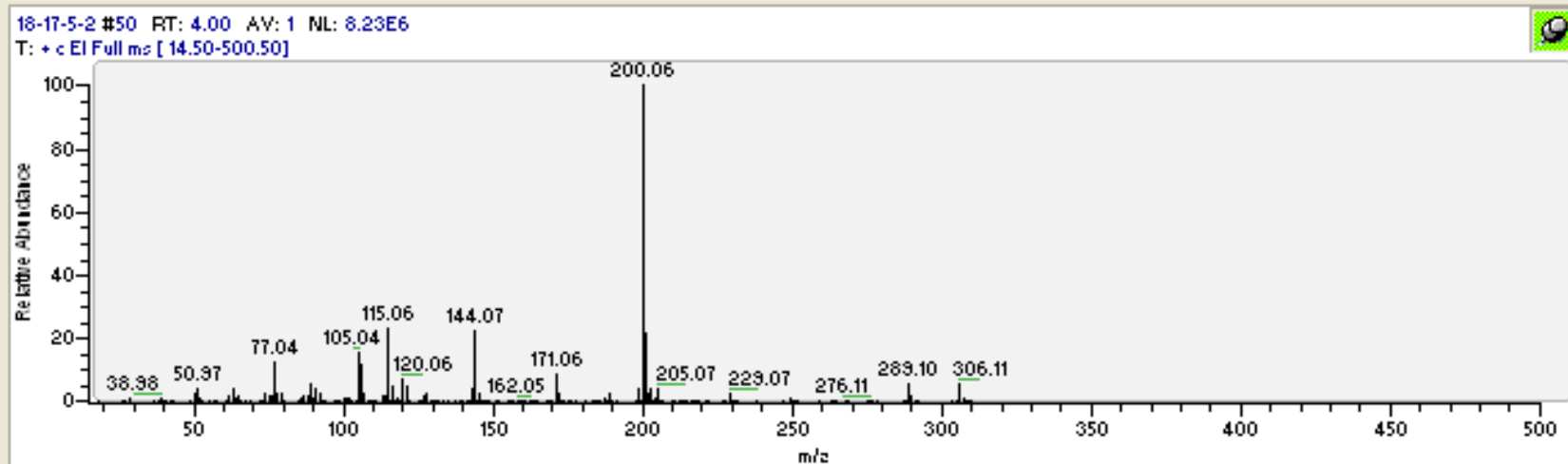
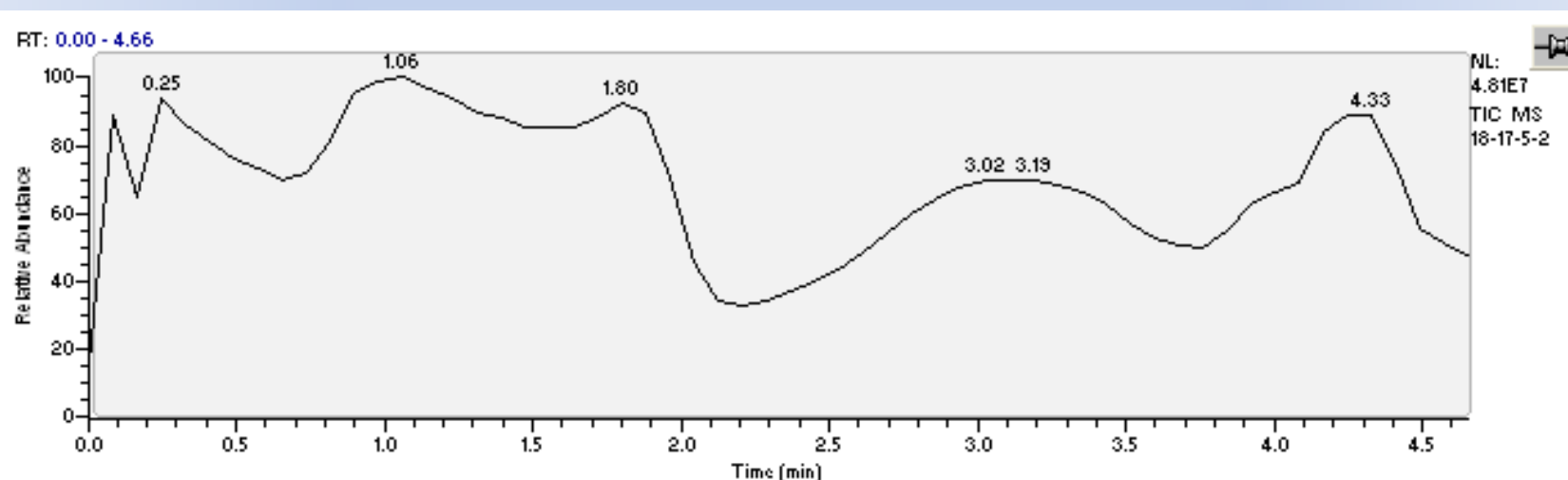
Предполагаемая брутто-формула: $C_{19}H_{16}O_5$

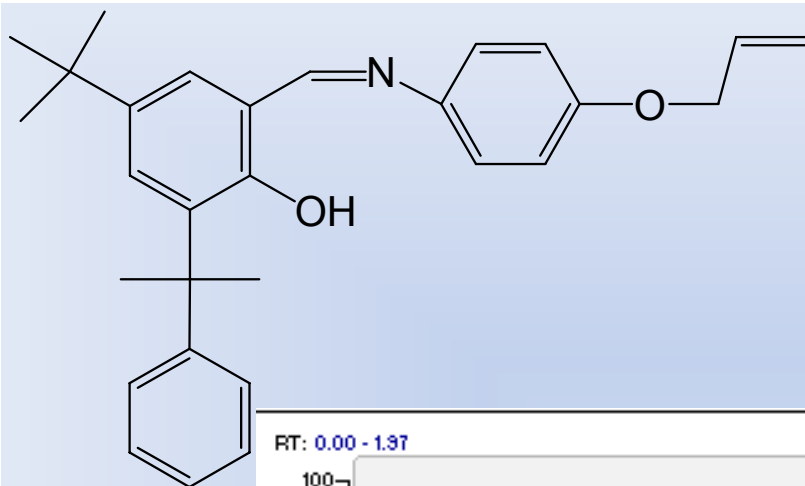
Предполагаемый молекулярный вес: 324.1

Расчетное m/z : 324.0992

Измеренное m/z : 306.0886

Диагноз – отлетела вода, нет молекулярного иона





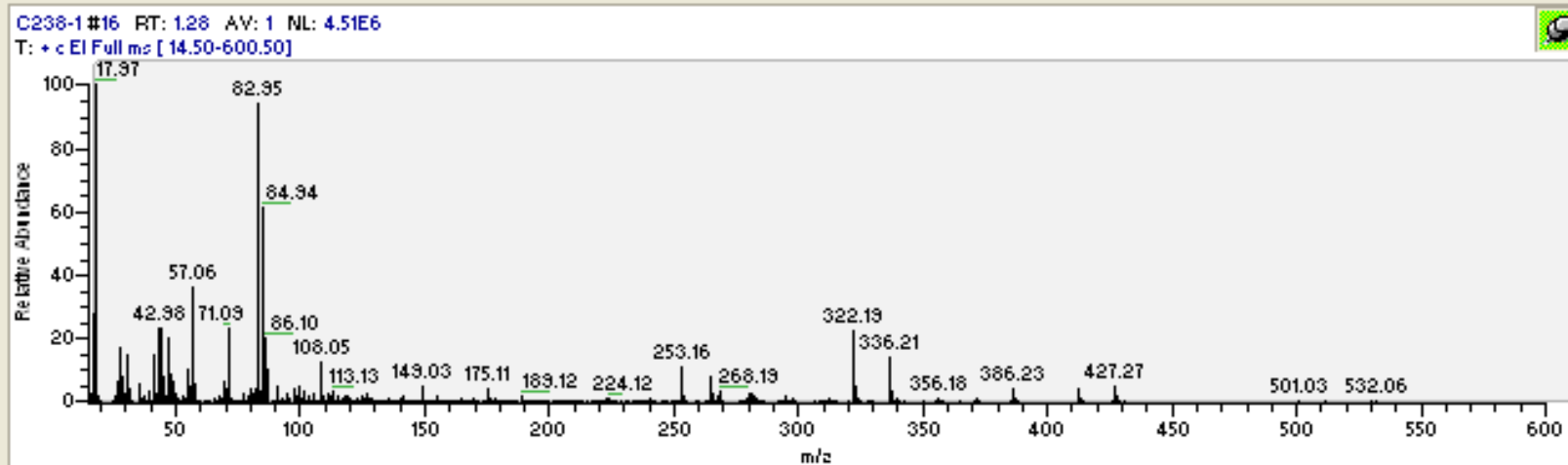
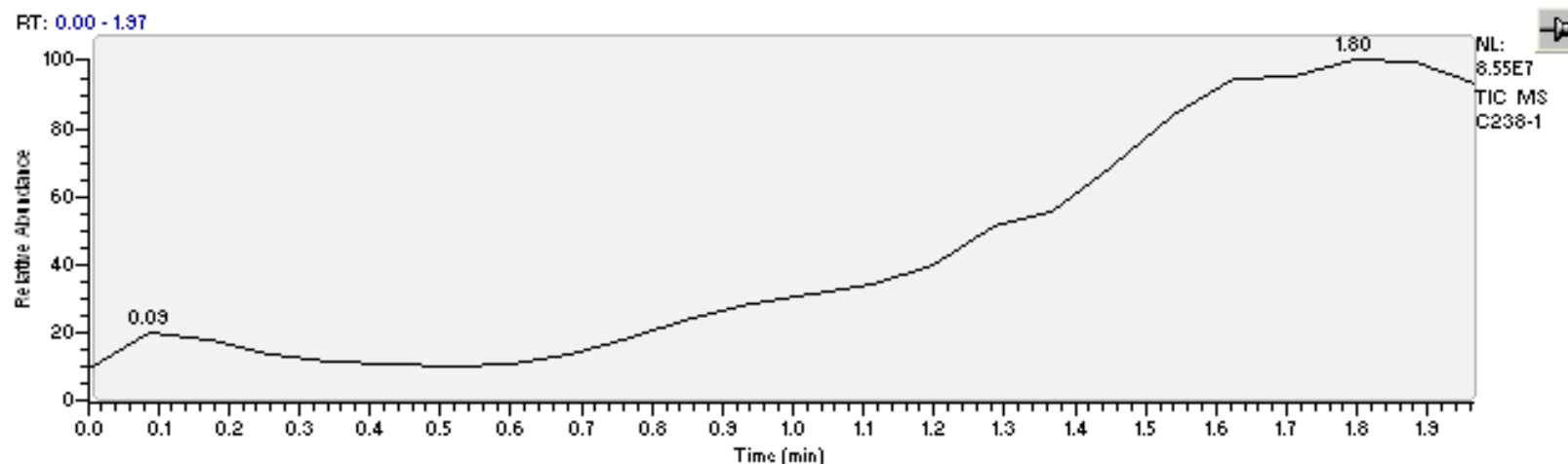
Предполагаемая брутто-формула: $C_{29}H_{33}NO_2$

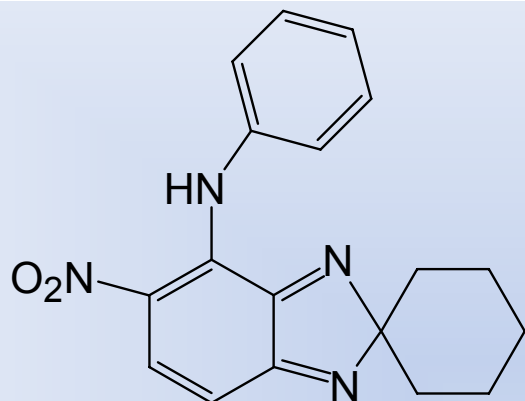
Предполагаемый молекулярный вес: 427.3

Расчетное m/z : 427.2506

Измеренное m/z : 427.2509

Диагноз – не отмыт растворитель $CHCl_3$





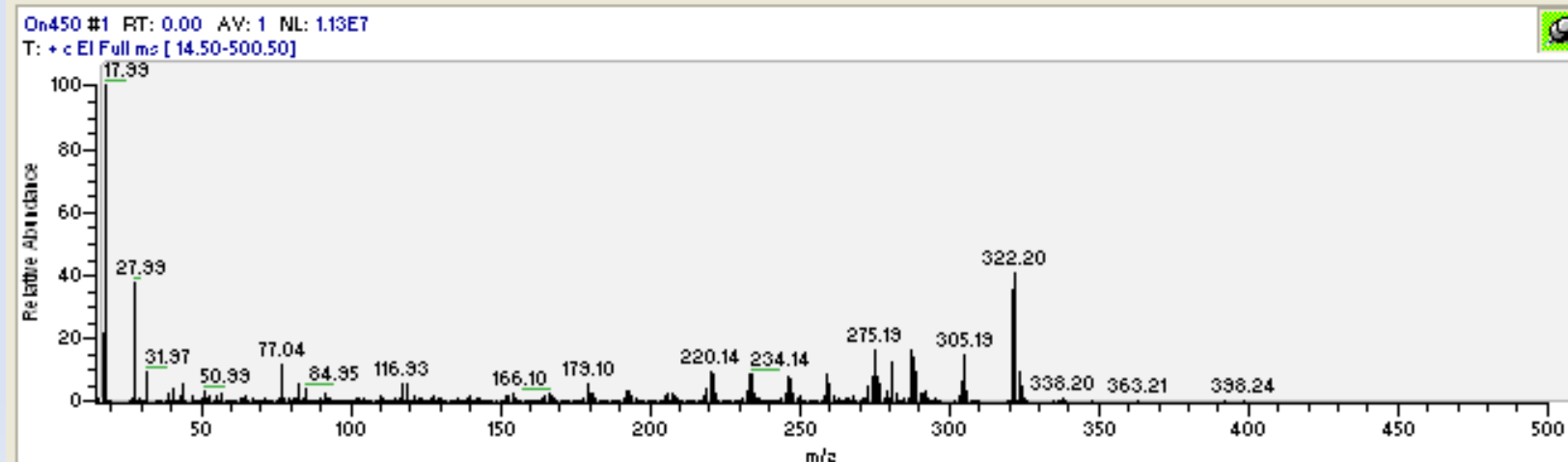
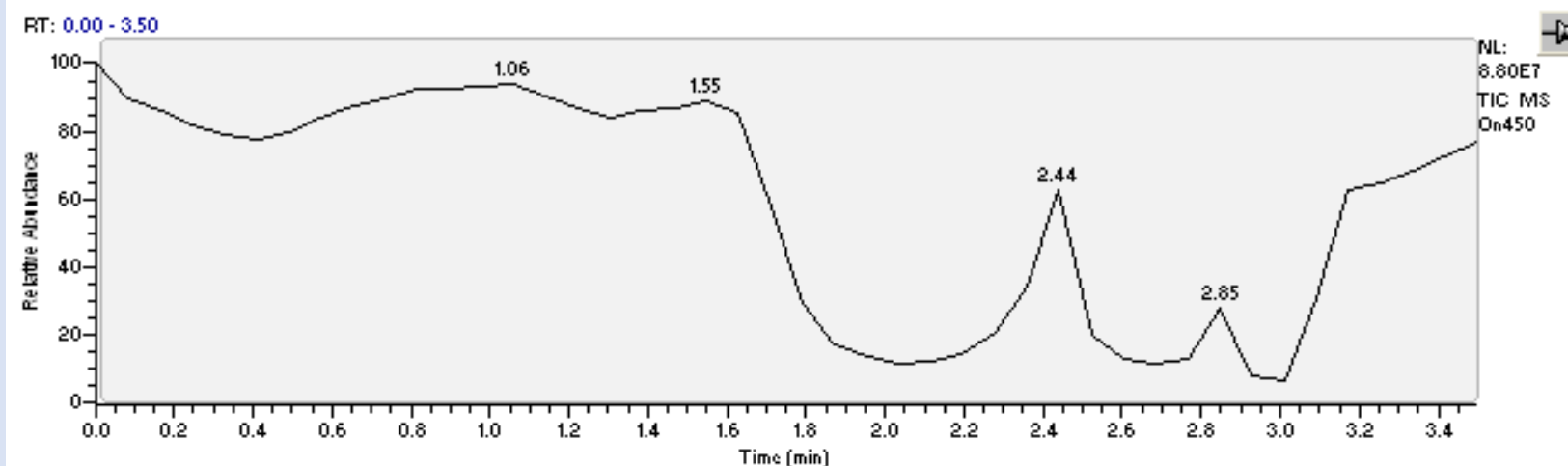
Предполагаемая брутто-формула: $C_{18}H_{18}N_4O_2$

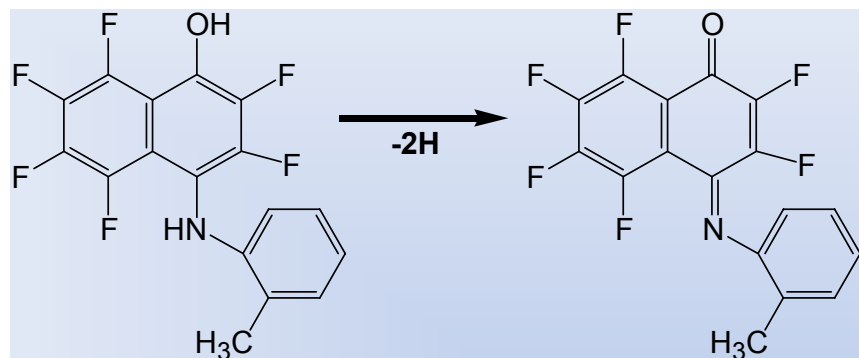
Предполагаемый молекулярный вес: 322.1

Расчетное m/z : 322.1424

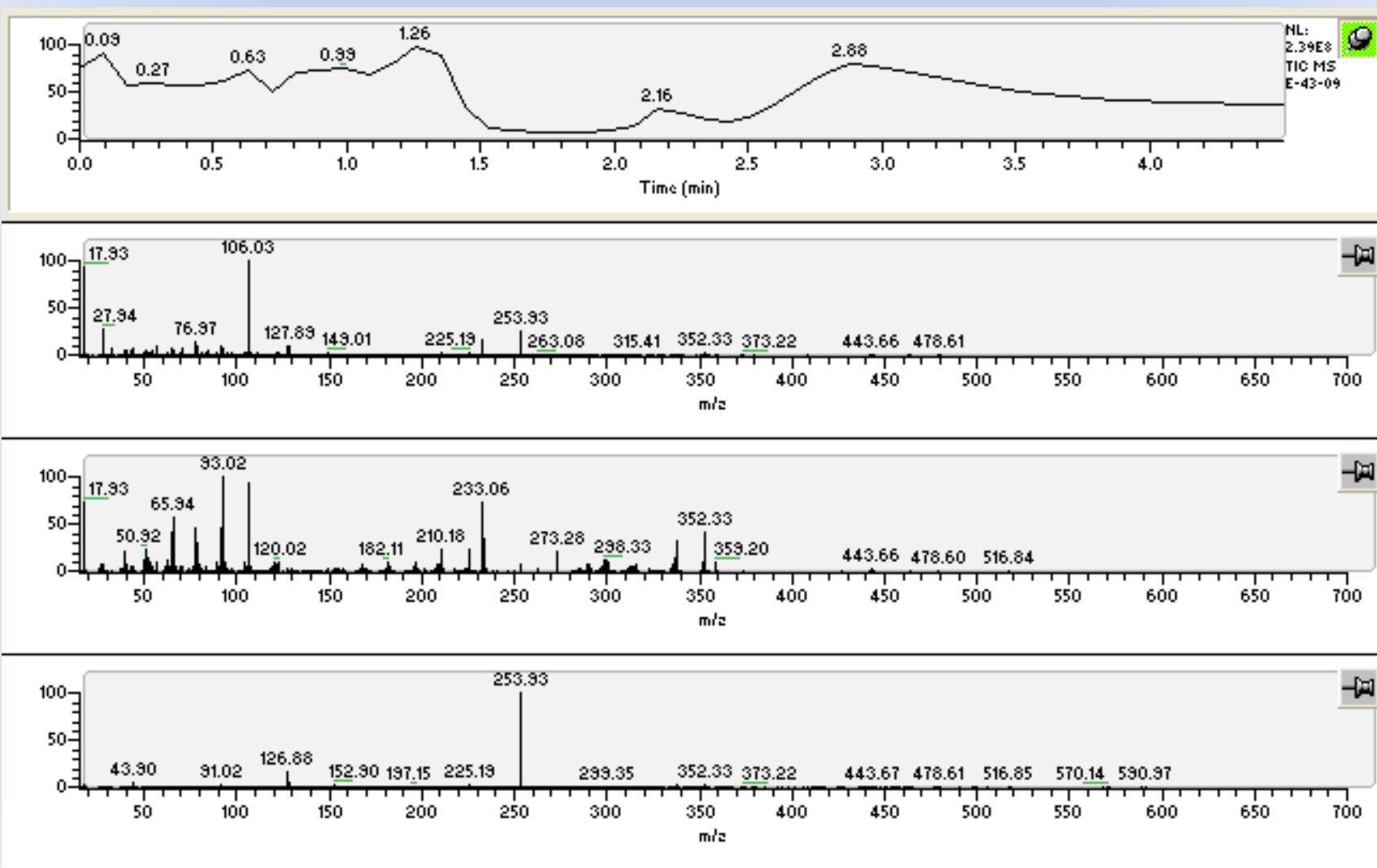
Измеренное m/z : 321.1346

Диагноз – измеряли ион $[M-H]^+$





Предполагаемая брутто-формула: $C_{19}H_{16}O_5$
 Предполагаемый молекулярный вес: 355-357
 Расчетное m/z : 357.0583 или 355.0426
 Измеренное m/z : 352.0074
 Диагноз – смесь веществ



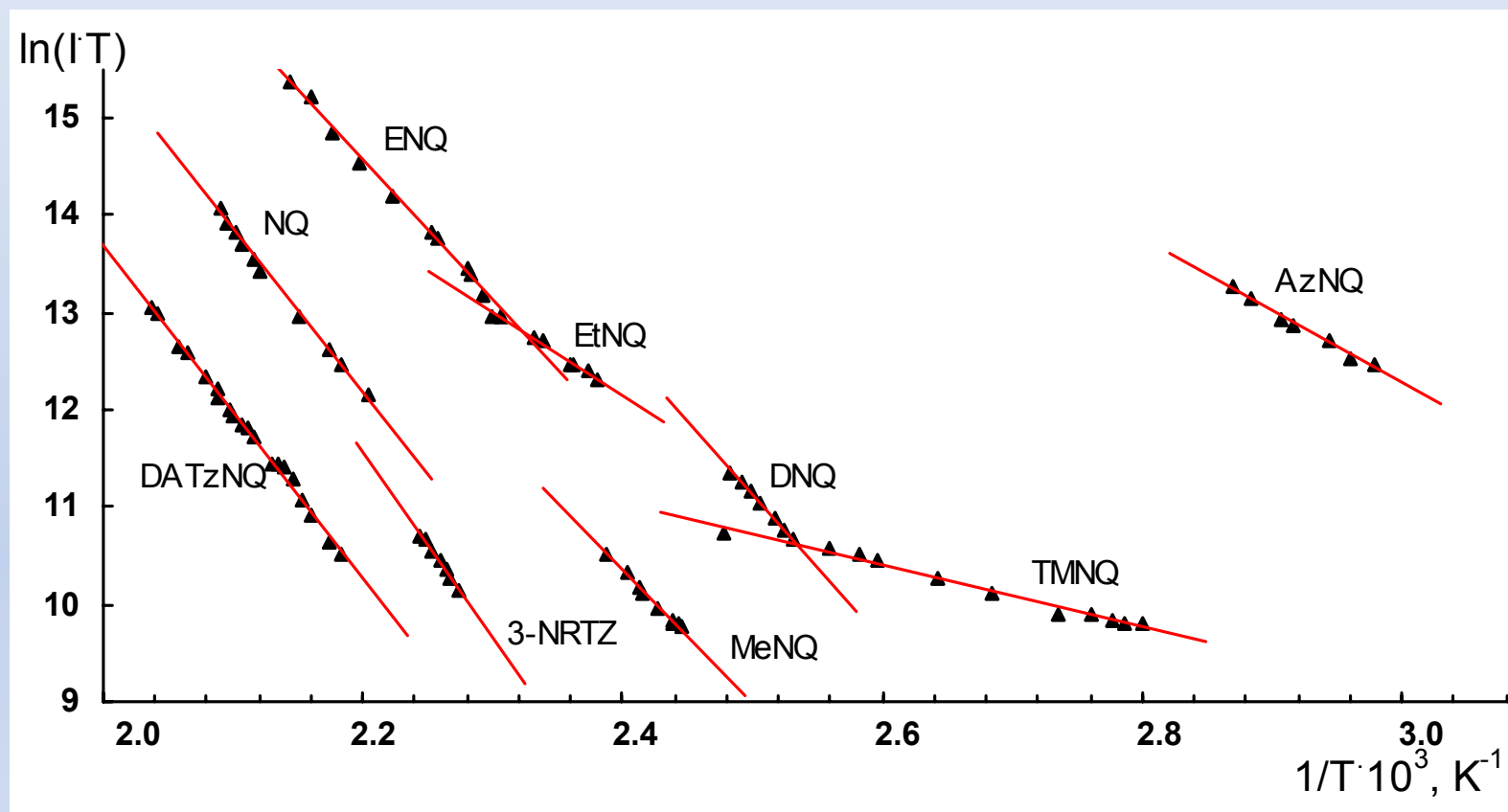
Измерение теплот сублимации и испарения

Уравнение Клапейрона-Клаузиуса

$$\frac{\Delta H}{R} = \frac{\partial \ln(I \cdot T)}{\partial (1/T)}$$

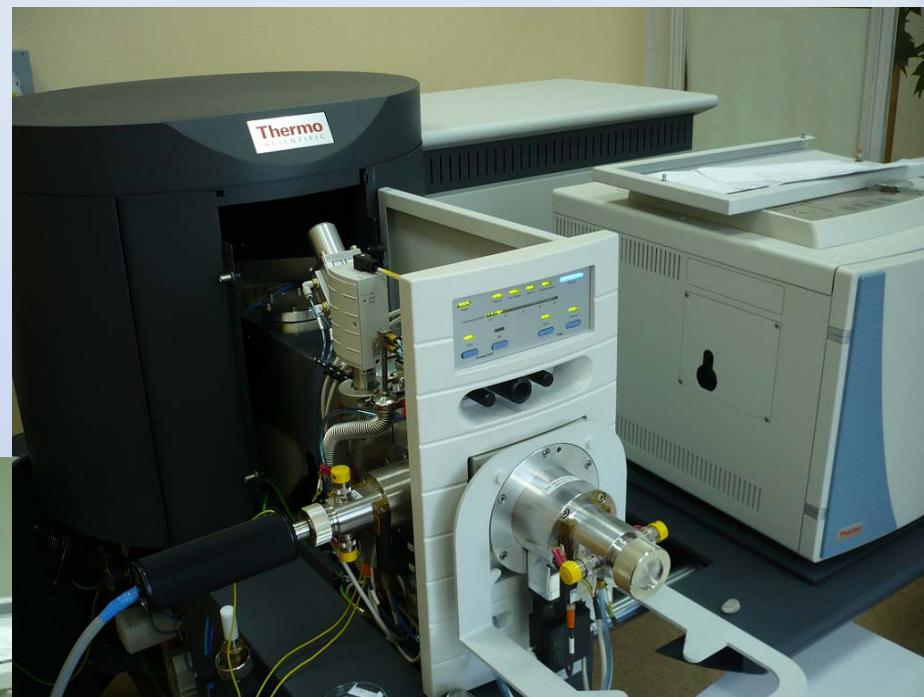
Использование масс-спектрометрии позволяет определить теплоты сублимации (испарения) летучих веществ. Для этого измеряли интенсивность пика молекулярного иона при различных температурах, результаты вносили в интегрированную форму уравнения Клапейрона-Клаузиуса, где: I – интенсивность сигнала молекулярного иона (в произвольных единицах измерения); T – температура, К; R – универсальная газовая постоянная; ΔH – теплота сублимации (испарения). Линеаризация этого уравнения в координатах $\ln(I \cdot T)$ от $1/T$ дает возможность по углу наклона прямой определить теплоту сублимации (испарения) вещества.

Измерение теплот сублимации и испарения



Температурные зависимости интенсивностей
ионного тока молекулярных ионов нитриминов

DFS вновь заработал!!!



Перспективы развития метода газовой хромато-масс-спектрометрии в НИОХ СО РАН

- 1. Запуск в эксплуатацию газового хроматографа для масс-спектрометра высокого разрешения Thermo Electron DFS**
- 2. Приобретение более узкоспециализированных хроматографических колонок для распространенных анализов (например, нефтепродуктов) – при наличии достаточного числа задач под эти цели**
- 3. Приобретение приставки для термического анализа (анализ термического разложения полимеров и других соединений)**
- 4. Приобретение нового газового хромато-масс-спектрометра с более чувствительным масс-детектором, например, типа «Triple Q» (тройной квадруполь)**
- 5. Проведение количественных анализов**

Литература

1. Пентин Ю.А.,

Л.В. Вилков. Физические методы исследования в химии. М.: Мир, ООО «Издательство АСТ», 2003. – 683 с.

2. Лебедев А.Т.

Масс-спектрометрия в органической химии. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. 493 с.

3. Заикин В.Г.,

Варламов А.В., Микая А.И., Простаков Н.С. Основы масс-спектрометрии органических соединений. М.: МАИК «Наука/Интерпериодика», 2001. – 286 с.

4. Хмельницкий Р.А., Бродский Е.С. Хромато-масс-спектрометрия (Методы Аналитической химии). М.: Химия, 1984. – 216 с.



СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!

(можно задавать вопросы из зала)