

КАЗАНСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Химический институт им. А. М. Бутлерова

**Газовая хроматомасс-спектрометрия. Пособие
для студентов
Химического института им. А.М. Бутлерова.**

УДК 543.544

*Печатается по решению Редакционно-издательского совета ФГАОУ ВПО
«Казанский (Приволжский) федеральный университет»*

*учебно-методической комиссии Химического института им. А. М.
Бутлерова Протокол № 7 от 15 апреля 2011 г.*

*заседания кафедры органической химии Протокол № 14 от 7 апреля
2011 г.*

Авторы-составители:

канд. хим. наук, ст. преп. В.А. Бурилов,
доктор химических наук, чл-корр. РАН
профессор И.С. Антипин.

Рецензент

доктор химических наук, профессор Г.А. Чмутова

Газовая хроматомасс-спектрометрия. Пособие для студентов Химического
института им. А.М. Бутлерова / В.А. Бурилов, И.С. Антипин – Казань:
Казанский федеральный университет, 2011. – 20 с.

В учебно-методическом пособии кратко изложены теоретические основы
газовой хромато-масс спектрометрии, а также дано описание газового
хроматомасс-спектрометра “Shimadzu GCMS-QP2010Ultra” и порядка
выполнения работ на нем. Пособие предназначено для студентов
Химического института им. А.М. Бутлерова КФУ.

© Казанский федеральный
университет, 2011

1. Введение	4
2. Теоретические основы хроматографии	6
3. Принципиальная схема газового хроматографа	10
3. Теоретические основы масс-спектрометрии	12
4. Устройство и работа на газовом хромато-масс спектрометре Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra	14
4.1 Краткие характеристики прибора	15
4.2 Порядок включения прибора	16
4.3 Ввод данных	17
4.4 Инжекция и сбор данных с одной пробы	17
4.5 Вывод данных анализа	17
4.6 Вычитание фонового значения	18
4.7 Интеграция пиков	18
4.8 Установка параметров сравнительного поиска	19
5. Практическая работа: разделение и качественное определение состава неизвестной органической смеси	19
6. Техника безопасности при работе с газовым хромато-масс спектрометром	20
7. Список рекомендуемой литературы.	20

Современный уровень исследования сложных смесей органических соединений требует применения комплексных физических и физико-химических методов. Одним из самых современных, эффективных и высоко-селективных методов анализа сложных органических смесей, несомненно, является газовая хроматография с масс-спектрометром в качестве детектора. Данный метод объединил в себе такой эффективный метод разделения смеси веществ, как хроматография, с таким информативным методом анализа структуры органических соединений, как масс-спектрометрия.

Хроматографический метод был разработан в 1903 году русским ученым Михаилом Семёновичем Цветом. М.С. Цвет проводил опыты по разделению экстракта хлорофилла с помощью колонки, заполненной порошком мела, и обнаружил, что считавшийся однородным хлорофилл состоит из нескольких веществ. Этот метод разделения ученый назвал хроматографией (от греч. *хроматос* – цвет.). Работы М.С. Цвета послужили фундаментом для развития остальных видов хроматографии, для разделения как окрашенных, так и неокрашенных соединений, осуществляемых в любых средах.

Таким образом, **хроматография** - это метод разделения и определения веществ, основанный на распределении компонентов между двумя фазами – подвижной и неподвижной. **Неподвижной** (стационарной) фазой служит твердое пористое вещество с развитой поверхностью (часто его называют **сорбентом**) или пленка жидкости, нанесенная на твердое вещество. **Подвижная** фаза представляет собой жидкость или газ, протекающий через неподвижную фазу, иногда под давлением. **Газовая хроматография** – хроматография, где в качестве подвижной фазы используется газ. Данный метод может использоваться для разделения летучих, термостабильных соединений. Если в качестве неподвижной фазы используется твердый сорбент, то такой вид газовой хроматографии называется **газоадсорбционной**. Если в качестве неподвижной фазы используется пленка жидкости, нанесенная на твердое вещество, то такой вид газовой хроматографии называется **газо-жидкостной**. В газовом хроматографе компоненты разделяемой смеси перемещаются по хроматографической колонке с потоком инертного газа-носителя, аргона, гелия или водорода. По мере движения разделяемая смесь многократно распределяется между газом-носителем (подвижной фазой) и твердой фазой (твердый сорбент или жидкость, нанесенная на твердое вещество), которой заполнена колонка. Компоненты смеси селективно задерживаются неподвижной фазой,

поскольку растворимость их в этой фазе различна, и таким образом разделяются (компонентам с большей растворимостью требуется большее время для выхода из жидкой фазы, чем компонентам с меньшей растворимостью). Затем вещества выходят из колонки и регистрируются детектором. Как уже было сказано, в качестве детектора в газовой хромато-масс спектрометрии используется масс-спектрометр.

Развитие **масс-спектрометрии** началось с опытов Дж. Томсона (1910), исследовавшего пучки заряженных частиц, разделение которых по массам производилось с помощью электрических и магнитных полей, а спектр регистрировался на фотопластинки. Начало масс-спектрометрии было положено работами физиков в начале XX века. Развитие метода было настолько стремительным, что уже к 1918 г. с помощью масс-спектрометрии было показано существование у неона двух изотопов с массами 20 и 22. Первый серийный масс-спектрометр создан А. Ниром в 1940 г.

Масс-спектрометрия представляет собой метод анализа вещества путем определения массы (чаще, отношения массы к заряду m/z) и относительного количества ионов, получаемых при ионизации исследуемого вещества или уже присутствующих в изучаемой смеси. Совокупность значений отношения массы к заряду m/z и относительных величин токов этих ионов, представленная в виде графика или таблицы, называется **масс-спектром** вещества.

Стоит отметить, что объединение газовой хроматографии и масс-спектрометрии в одном приборе возможно, поскольку для обоих методов присущи общие особенности:

- анализ вещества проводится в газовой фазе;
- количество вещества, необходимое для одного анализа, составляет 10^{-6} г.
- скорости выполнения анализов в обоих методах можно согласовать таким образом, чтобы в процессе извлечения одного вещества можно было измерить несколько масс-спектров.

Однако есть и различия – тогда как в газовом хроматографе поддерживается достаточно высокое давление ($\sim 10^5$ Па), в масс-спектрометре должен поддерживаться высокий вакуум ($\sim 10^{-6}$ Па). Для понижения давления на выходе из хроматографа используют специальный сепаратор, удаляющий из газового потока, выходящего из колонки, основную часть газа-носителя, но при этом пропускающий органическое вещество в масс-спектрометр. Давление при этом понижается до рабочего давления масс-спектрометра.

Рассмотрим подробнее каждый метод.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХРОМАТОГРАФИИ.

Основой хроматографии является сорбция вещества, а именно многократное повторение актов сорбции и десорбции вещества при перемещении его в потоке подвижной фазы вдоль неподвижного сорбента.

Хроматографические методы различаются по способу проведения процесса разделения на **фронтальный, вытеснительный** и **элюентный** (или, как его еще называют, **проявительный**).

Фронтальный метод заключается в непрерывном пропускании исследуемой смеси через слой сорбента. При этом на сорбенте образуются зоны, содержащие последовательно увеличивающееся число компонентов, а из колонки вначале выходит наименее сорбирующееся вещество. Фронтальный анализ применялся на ранних стадиях развития хроматографии, когда еще не были достаточно разработаны методы детектирования. В настоящее время он используется редко и практически совсем не применяется для целей количественного анализа. Это объясняется тем, что при фронтальном анализе ни один из компонентов смеси не отделяется полностью от остальных.

Вытеснительный метод заключается в переносе разделяемой смеси потоком вещества-вытеснителя, которое сорбируется сильнее любого из компонентов смеси. В ходе вытеснительного анализа образуются отдельные зоны компонентов, которые располагаются в порядке увеличения их сорбируемости. Порядок элюирования компонентов характеризует их физико-химические свойства, а ширина полосы пропорциональна концентрации данного компонента. Вытеснительный анализ как метод разделения имеет весьма ограниченное применение и крайне редко используется в количественном анализе. Это объясняется тем, что в результате описанного процесса не получается дискретных локальных полос индивидуальных соединений, кроме того, очень часто происходит наложение зоны одного вещества на зону другого, поскольку зоны компонентов не разделены зоной растворителя.

Наибольший интерес для практического применения представляет **элюентный метод**, поскольку обладает неоспоримыми достоинствами: дает наиболее полное разделение, поскольку зоны **сорбатов** (компонентов анализируемой смеси) разделены зонами **элюента**; сорбент непрерывно регенерируется; параметры удерживания хорошо воспроизводимы.

Элюентная хроматограмма (рис. 1) выглядит, как зависимость сигнала прибора (ось ординат) от времени или объема подвижной фазы (ось абсцисс)

и представляет собой совокупность пиков разделяемых компонентов. Обычно отдельный пик представляет собой гауссову кривую.

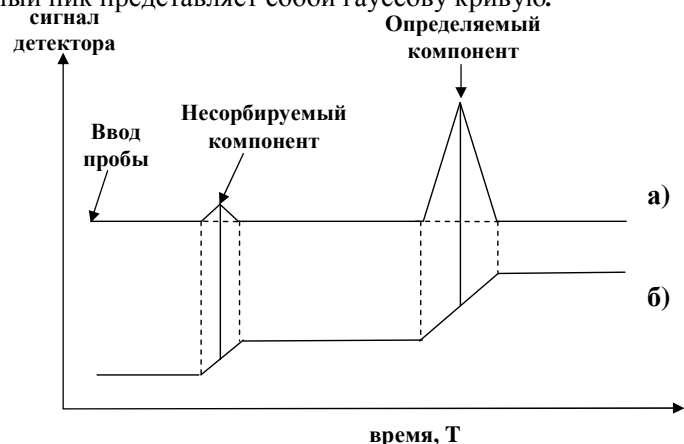


Рис. 1. Хроматограмма смеси двух веществ: а) дифференциальная б) интегральная.

Рассмотрим основные хроматографические параметры, характеризующие поведение вещества в колонке. Время от момента ввода анализируемой пробы до момента регистрации максимума хроматографического пика называют **временем удерживания** и обозначают t_R (рис. 2).

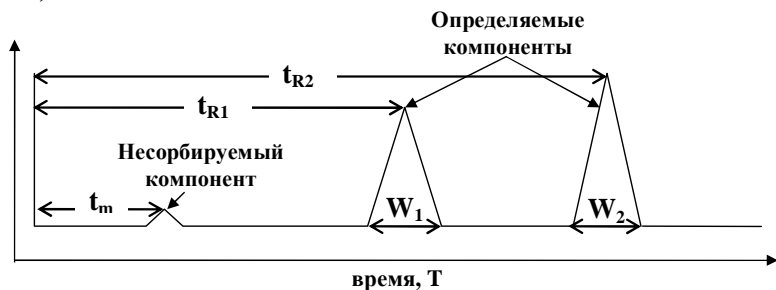


Рис. 2.

Время удерживания складывается из двух составляющих: времени пребывания веществ в подвижной фазе (t_m) и времени пребывания в неподвижной фазе (t_s). Значение t_m фактически равно времени прохождения через хроматограф несорбируемого компонента (например, газ-носитель). Значение t_R не зависит от количества пробы, вводимой в колонку, но зависит от природы вещества и сорбента (если изотерма сорбции вещества линейна), а также от упаковки сорбента и может меняться от колонки к колонке. Поэтому для характеристики истинной удерживающей способности колонки следует ввести **исправленное время удерживания** t'_R :

$$t'_R = t_R - t_m \quad (1)$$

Часто для характеристики удерживания используют **удерживаемый объем** V_R – объем подвижной фазы, который нужно пропустить через колонку с определенной скоростью, чтобы элюировать вещество:

$$V_R = F \times t_R \quad (2),$$

где F – объемная скорость потока подвижной фазы ($\text{см}^3/\text{с}$) или (мл/мин). По полученной хроматограмме смеси можно рассчитать экспериментальные значения хроматографических параметров: фактор удерживания (емкости) (k), коэффициент селективности (α), разрешение (R_s) и оценить эффективность хроматографической колонки. Параметр k показывает, во сколько раз дольше вещество пребывает в неподвижной фазе, чем в подвижной. Стараются выбирать условия хроматографического разделения таким образом, чтобы k составляла от 1,5 до 4. k рассчитывают по формуле:

$$k = \frac{V_R - V_m}{V_m} = \frac{t_R - t_m}{t_m} \quad (3)$$

Расстояние между максимумами хроматографических пиков определяет селективность неподвижной фазы. **Коэффициент селективности** α есть мера относительного удерживания двух разделяемых веществ, α описывается уравнением:

$$\alpha = \frac{t'_{R2}}{t'_{R1}} \quad (4),$$

где t'_{R1} и t'_{R2} – времена удерживания веществ 1 и 2. Для разделения двух веществ необходимо подобрать условия разделения так, чтобы $t'_{R2} \neq t'_{R1}$ и $\alpha > 1,00$. Степень размывания хроматографического пика определяет эффективность колонки. Чем эффективнее колонка, тем уже пик, тем большее число компонентов можно разделить за более короткое время, т.е. время анализа сокращается. Количественно эффективность колонки может быть выражена **числом теоретических тарелок** N .

В концепции теоретических тарелок хроматографическая колонка представлена, как ряд дискретных, соприкасающихся горизонтальных слоев – “тарелок”, на которых мгновенно устанавливается равновесие между сорбентом и сорбатом, и акт сорбции-десорбции вещества повторяется многократно на каждой тарелке. С потоком подвижного носителя происходит смещение равновесия, в результате чего часть вещества с одной тарелки переносится на другую, с которой в свою очередь вещество переносится на следующую тарелку и так далее. Высота слоя – **высота**,

эквивалентная теоретической тарелке, обозначается через H . Между параметрами существует соотношение:

$$H = \frac{L}{N} \quad (5),$$

где L - длина колонки, на которой проведено поглощение и размещено N теоретических тарелок. Чем меньше H , или, другими словами, чем больше число теоретических тарелок N , тем большее число раз устанавливается равновесие между фазами при данной длине колонки, тем эффективнее разделение компонентов анализируемой смеси. Из экспериментальных данных рассчитывают N по формуле:

$$N = 16 \left(\frac{1}{W} \right)^2 \quad (6),$$

где W – ширина пика у основания.

Разделение двух соседних пиков характеризуется **разрешением** R_s . Разрешение является мерой полноты разделения двух веществ. Условие полного разделения: $R_s \geq 1,5$. Разрешение хроматографических пиков описывается уравнением:

$$R_s = \frac{1}{4} \sqrt{N_2} \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha} \right) \left(\frac{\kappa_2}{1 + \kappa_2} \right) \quad (7)$$

Таким образом, полнота разделения компонентов зависит от коэффициента селективности α , разрешения R_s , высоты, эквивалентной теоретической тарелке N и длины колонки L .

Полученная хроматограмма анализируемой смеси позволяет определить ее качественный и количественный состав. **Качественной характеристикой** определяемых веществ являются t'_R , V_R , k . Сопоставление площадей или высот хроматографических пиков позволяет оценить **количественный состав смеси**. В хроматографии используют три основных метода количественного анализа.

Метод абсолютной калибровки предполагает построение градуировочного графика по стандартным смесям с известными концентрациями, как и в других физико-химических методах. Данный метод является самым точным.

Метод внутреннего стандарта основан на введении в анализируемую смесь стандартного вещества с точно известной концентрацией. В качестве стандарта выбирают вещество, близкое по физико-химическим свойствам к анализируемым компонентам смеси, но необязательно являющееся ее

компонентом. После разделения смеси измеряют все параметры пиков стандартного и анализируемого веществ. Затем вычисляют массовую долю анализируемого компонента по формуле:

$$c_i (\%) = \frac{S_i}{S_{st}} k c_{st} \quad (8),$$

где c_i – процентная концентрация (массовая доля) анализируемого компонента, S_i и S_{st} – площади пиков анализируемого компонента и стандарта, c_{st} – концентрация внутреннего стандарта, введенного в пробу, k – поправочный множитель, который рассчитывают по стандартной смеси эталонного соединения и определяемого вещества по формуле:

$$k = \frac{S_{st} c_i}{S_i c_{st}} \quad (9)$$

В **методе внутренней нормализации** принимают сумму каких-либо параметров пика, например, площади, равной 100%. Тогда отношение площади отдельного пика к сумме площадей, умноженное на 100, будет характеризовать массовую долю компонента в смеси. Данный метод предполагает, что существует одинаковая зависимость величины измеряемого параметра от концентрации для всех компонентов смеси.

ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ СХЕМА ГАЗОВОГО ХРОМАТОГРАФА

Как уже было сказано во введении, газовая хроматография – хроматография, где в качестве подвижной фазы используется газ. Данный метод используется для разделения летучих, термостабильных соединений с массой до 600 а.е.м. Газовый хроматограф состоит из следующих систем: источника газа-носителя и блока подготовки газов, испарителя, термостата колонок и самой хроматографической колонки, детектора, системы регистрации и обработки данных. Типичная блок-схема газового хроматографа представлена на рисунке 3.

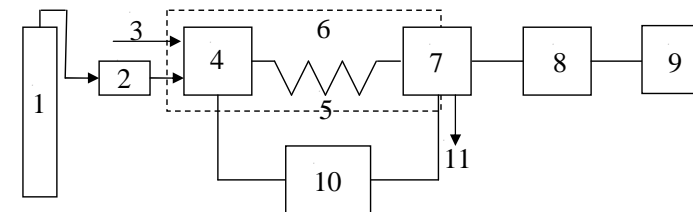


Рис. 3. – Принципиальная схема газового хроматографа:

1 - Баллон с газом-носителем; 2 - система подготовки газа; 3 - ввод пробы; 4 - система дозирования; 5 - колонка; 6 - термостат; 7 - детектор; 8 - усилитель сигнала детектора; 9 - регистратор (компьютер); 10 - измерители режима хроматографа (расход газов, стабилизация температур и электрического питания детекторов); 11 – выход разделенной смеси. Газовые функциональные связи показаны стрелками, электрические - одинарной линией, термостатируемые элементы заключены в пунктирный контур.

Система подготовки газов служит для установки, стабилизации и очистки потока газа-носителя. Она включает в себя блок регулировки расходов газов, обеспечивающий очистку, подачу, стабилизацию скорости и расход газа-носителя.

Система дозирования позволяет вводить в поток газа-носителя определенное количество анализируемой смеси в газообразном или жидком состоянии. Представляет собой устройство с самоуплотняющейся резиновой мембраной или кран-дозатор. Устройство ввода пробы (испаритель) необходимо термостатировать при температуре, равной температуре колонки или выше на 20 – 30°C для полного перевода вещества в газообразное состояние.

Система термостатирования служит для установки и поддержания рабочих температур колонок, испарителя, детектора и других узлов хроматографа. Температура выставляется таким образом, чтобы анализируемое вещество переходило в газовую фазу.

Система детектирования состоит из детектора, усилителя сигнала детектора и регистратора. Детектор преобразует соответствующие изменения физических свойств бинарных смесей (компонент:газ-носитель по сравнению с чистым газом носителем) в электрический сигнал. Величина сигнала зависит как от природы компонента, так и от содержания его в анализируемой смеси.

Помимо этих общих основных элементов существует различное дополнительное оснащение газового хроматографа.

В газовом хромато-масс спектрометре на выходе 11 (рис.3) установлен молекулярный сепаратор, отделяющий из газового потока основную часть газа – носителя от органического вещества, которое затем поступает в масс-спектрометр. Помимо разделения в молекулярном сепараторе происходит понижение давления до рабочего давления масс-спектрометра.

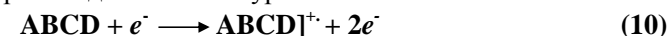
ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Наиболее универсальным и точным методом измерения масс атомных и молекулярных частиц является масс- спектрометрия. В наше время созданы приборы, позволяющие производить измерения масс с точностью до 0,0001% и регистрировать молекулы с массой до ~26000 атомных единиц. Масс-спектрометрия является идеальным дополнением к газовому хроматографу, позволяя получить масс-спектр каждого компонента, разделенного в газовом хроматографе.

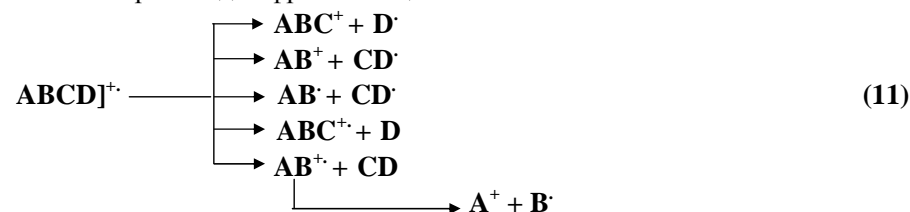
Сущность масс-спектрометрического метода измерения состоит в следующем: в устройстве, которое называется **ионным источником**, исследуемое вещество подвергается энергетическому воздействию. При этом образуются группы характеристических ионов, имеющих различные массы, которые направляются в **масс-анализатор** – устройство, где происходит пространственное или временное разделение ионов по массам (точнее по отношению массы к заряду, или m/z). Разделенные ионы поступают в **детектор**, регистрирующий зависимость интенсивности ионного тока от массы, которая и представляет собой масс-спектр. Таким образом, масс-спектр представляет собой набор пиков. Положение пика в масс-спектре определяет массу зарегистрированного иона, а его площадь – относительное количество ионов данного типа.

Существует несколько видов ионизаций – ионизация электронным ударом, положительная или отрицательная химическая ионизация, ионизация распылением в электрическом поле (электроспрей), матричная лазерная десорбционная ионизация (МАЛДИ) и т.д.

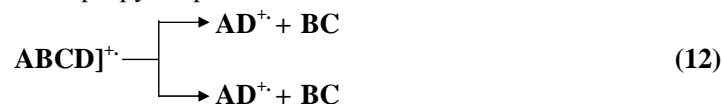
Ионизация электронным ударом является наиболее простым и универсальным способом получения ионов. Энергию ионизирующих электронов можно изменять в широких пределах. Обычно используют электроны с энергией 70 - 150 эВ. При ионизации молекул электронами с такой энергией возникают процессы диссоциативной ионизации. Образование молекулярного иона происходит согласно уравнению 10:



Затем происходит фрагментация:



Также возможны перегруппировки:



Технически взаимодействие ионизирующих электронов с веществом и формирование масс-спектра происходит следующим образом. Исследуемое вещество находится в ионизационной коробочке в газообразном состоянии при давлении 10^{-8} мм.рт.ст., что означает фактическое отсутствие столкновений между молекулами. Молекулы вещества облучаются пучком электронов, имеющих энергию 50 – 150 эВ. Для ионизации молекулы метана, одной из самых стойких молекул в органической химии, необходима энергия электрона 13 эВ, для ионизации других требуется меньшая энергия. Поэтому при облучении электронами с энергией 50 – 150 эВ ионизируется любое вещество. При прохождении ионизирующего электрона вблизи валентного электрона молекулы последний выбивается, молекула заряжается положительно и образуется молекулярный ион. Электрон удаляется с любой молекулярной орбитали, энергия которой по абсолютной величине меньше энергии ионизирующих электронов. Энергия, необходимая для удаления электронов с верхней занятой молекулярной орбитали, называется **первым потенциалом ионизации** молекулы, а с орбиталей, лежащих ниже - **вторым, третьим** и т.д. **потенциалами ионизации**. Энергия ионизирующих электронов значительно превышает ПИ, поэтому молекулярный ион приобретает большую избыточную энергию и оказывается в возбуждённом состоянии. Путём быстрых безизлучательных переходов происходит внутреннее перераспределение энергии иона среди электронных, колебательных и вращательных состояний с сопутствующими изменениями углов и длин связей. В результате получаются ионы с более низкой, чем первоначально, электронной энергией, но с избытком колебательной энергии. Сосредоточение избыточной колебательной энергии на той или иной связи приводит к её разрыву и образованию **осколочного (фрагментного) иона (уравнение 11)**. В осколочном ионе, по-прежнему обладающем достаточной энергией, происходят аналогичные процессы перераспределения энергии по атомам и связям, что ведёт к образованию вторичных, затем третичных и т.д. осколочных ионов. Избыточная энергия каждого иона и глубина его распада «задаётся» ионизацией. Наличие в масс-спектре богатого набора **осколочных ионов** во многих случаях даёт возможность определять строение молекул. Однако малый выход **молекулярных ионов** или их полное отсутствие в масс-спектре затрудняет определение молекулярной массы вещества. При

снижении энергии электронов диссоциация молекул уменьшается, но одновременно сильно падает эффективность ионизации.

Исторически первым **масс-анализатором** был **магнитный анализатор**. Согласно физическим законам траектория заряженных частиц в магнитном поле искривляется, а радиус кривизны зависит от массы частиц. Именно это используется для анализа ионов по массам. Магнитные масс-спектрометры имеют высокое разрешение, благодаря чему используются и в настоящее время, однако имеют ряд недостатков для использования в аналитических целях, а именно: большие размеры, вес, энергопотребление и, что немаловажно, стоимость. Более удобным с практической точки зрения является **электрический анализатор - квадрупольный**. Квадруполь представляет собой четыре стержня, к которым попарно в противоположной полярности подается определенная комбинация постоянного и радиочастотного переменного напряжений. Ионы, влетающие параллельно оси этих стержней, попадают в гиперболическое поле и, в зависимости от соотношения их m/z и частоты, разделяются этим полем. Большое преимущество квадрупольного анализатора перед магнитным – меньшие размеры и более демократичная цена.

В качестве **детектора** в масс-спектрометрах используют электрометрические усилители и диодные вторично-электронные умножители. Электрометрический усилитель позволяет измерять токи до 10^{-13} мА. При использовании диодного электронного умножителя ион, попадая на первый диод, выбивает из него пучок электронов, которые в свою очередь, попадая на следующий диод, выбивают из него еще большее количество электронов и т.д. Коэффициент усиления умножителя по току достигает 1000000, что позволяет проводить регистрацию отдельных ионов.

УСТРОЙСТВО И РАБОТА НА ГАЗОВОМ ХРОМАТО-МАСС СПЕКТРОМЕТРЕ SHIMADZU GCMS-QP2010 ULTRA

Газовый хроматомасс-спектрометр GCMS-QP2010Ultra создан на базе хроматографа SHIMADZU GC-2010 Plus и нового сверхбыстрого квадрупольного масс-селективного детектора (**рис. 4**).

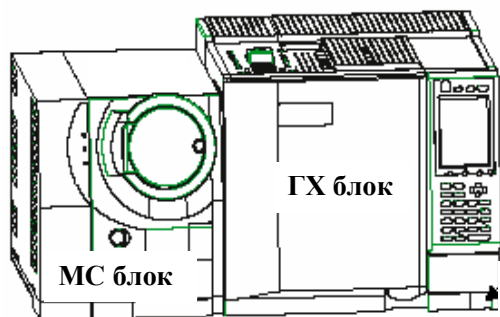


Рис. 4 Газовый хроматомасс-спектрометр GCMS-QP2010Ultra

Данный прибор, благодаря применению в нем новейших технологий, имеет ускоренное время отклика. Так, частота опроса сигнала детектора составляет 100 Гц, благодаря чему данный прибор может считаться лучшим в своем классе. Газовый хроматограф оснащен системой разделения газового потока на выходе из аналитической колонки с возможностью одновременного детектирования разными детекторами. Благодаря возможности получения более полной информации за один цикл анализа существенно сокращается время анализа, и, соответственно, снижаются затраты. Газовый хроматограф оснащен системой обратной продувки, которая позволяет изменять направление потока газа-носителя с целью удаления из колонки веществ, остающихся после детектирования целевых компонентов. Благодаря эффективному удалению высококипящих компонентов предотвращается загрязнение колонки и её преждевременный износ. Основные характеристики хроматомасс-спектрометра GCMS-QP2010Ultra приведены в табл. 1.

Таблица 1. Основные характеристики GCMS-QP2010Ultra

ГАЗОВЫЙ ХРОМАТОГРАФ	
Модель GC-2010Plus	
Температура термостата	(температура окр. среды + 4°C) 450°C
Температура инжектора	до 450°C
Диапазон давлений	0 – 970 кПа
МАСС-СЕЛЕКТИВНЫЙ ДЕТЕКТОР	
Анализатор:	Тип анализатора металлический квадруполь с префильтром Разрешение 2M (FWHM) Контроль высокоскоростного сканирования ASSP (автоматическая оптимизация напряжения на квадруполях) Диапазон масс, m/z 1,5 – 1090 Скорость сканирования до 20 000 а.е.м./сек Минимальный интервал между сканами 0,01 с.

Ионный источник	Тип ионизации EI (электронный удар) Температура источника 140 - 300°C Филамент (катод, нить накаливания) двойной, автоматическое переключение Энергия ионизации 10 - 200 эВ Ток эмиссии 5 – 250 мкА
Чувствительность	EI: 0.001 нанограмм октафторнафталина m/z 272 S/N (сигнал/шум) > 500
Вакуумная система	двухканальный турбомолекулярный насос, суммарная производительность 364 л/с
Программное обеспечение	GCMS Solution
Библиотеки:	NIST, Wiley, Pesticide library, FFNCS (природные и синтетические ароматы), Pflieger Maurer Weber (лекарственные, наркотические), VW-Shimadzu (продукты пиролиза резин и пластиков)

Порядок включения прибора:

Включите прибор, подав питание на каждый блок в следующей последовательности:

1. Подайте питание на GC блок.
2. Подайте питание на MS блок.
3. Включите принтер и монитор компьютера, включите компьютер.
4. Запустите программу GCMS Real Time Analysis. Введите пароль в высвеченном диалоговом окне “Login”
5. Нажмите на иконке **Vacuum Control** в Real Time Assistant Bar, чтобы вывести на экран окно “Vacuum Control”.
6. Нажмите Auto Startup в окне “Vacuum Control”, при этом: клапан выхлопа закрыт и контроллер потока GC включен; роторный насос запустился; турбомолекулярный насос запустился. После достижения турбо-молекулярным насосом рабочей скорости, включается система GC и нагреватель источника ионов. Когда на экране высветится “Completed”, щелкните на **Close** и окно “Vacuum Control” закроется.
Подождите около 10 минут.
7. Нажмите на иконку **System Check** на вспомогательной панели, чтобы открыть диалоговую панель “System Check”.
8. Установите “Maintenance” для проверки состояния обслуживаемых блоков и расходных деталей.
9. Установите “MS Check” для проверки правильного функционирования MS.
10. Установите “GC Check” для проверки правильного функционирования GC
11. Чтобы дать возможность прибору выполнить автоматическую настройку, установите “Run Autotuning if Needed”

12. Установите “Report Out”, чтобы вывести на экран отчет после проверки и настройки системы.

13. Нажмите на кнопку Run , чтобы началась проверка системы.

Проверка системы начнется только после щелчка на кнопке Run. Во время выполнения проверки системы, будет высвечиваться время, прошедшее от начала проверки и на панели мониторинга прохождения проверки напротив каждой позиции будет высвечиваться “Pass” , если позиция прошла проверку. Если будет замечена какая-либо неполадка, то высветится “Fail”.

Ввод данных:

1. Предварительно надо создать файл метода. Для этого выбираете вкладку Properties в окне “System Configuration”, открываете “Modules of Analytical Line # 1”. Там выбираете необходимые параметры, а именно: объем шприца, температуру инжектора и колонку из имеющихся. Если файл уже создан, достаточно его просто загрузить: щелкните на иконке Data Acquisition на панели Real Time Assistant Bar. Переместите необходимый Вам файл метод из Data Explorer на дисплей данных.

2. Заполните позиции Sample Name, Sample ID, Data File. (Имя файла, идентификационный № пробы, имя файла метода). Обязательно должно быть введено имя файла данных (Data file). Если позиция Tuning file (файл настройки) не введена, то автоматически будет использоваться предыдущий файл настройки.

3. Нажмите на иконку **Standby** на панели Acquisition. Созданный файл метод передается на прибор.

4. Если подготовка GC и MS завершена и прибор готов к работе, кнопка **Start** на экране станет зеленой.

Инъекция и сбор данных с одной пробы:

1. Инжектируйте пробу с помощью шприца

2. Щелкните на кнопку **Start**. После завершения анализа, начнет выполняться обработка данных.

Инжектируйте пробу так, как это показано на **рис. 5**



Рис. 5 Ввод пробы.

Вывод данных анализа:

1. Для загрузки данных сделайте двойной щелчок на иконке **GCMS Postrun Analysis**.

2. Нажмите на иконку **Qualitative** на панели Postrun.

3. Выберите File > Open Data file и выберите необходимый файл данных из высвеченного списка.

4. Для увеличения хроматограммы и масс-спектрограммы переместите мышкой (с нажатой левой кнопкой) диапазон хроматограммы, если необходимо ее увеличение (**рис. 6**). Хроматограмма увеличится в соответствии с выбранным диапазоном. Масс-спектрограмма может быть увеличена таким же образом. Если расширение возможно, панель прокрутки будет высвечиваться так, что могут быть изучены разные участки хроматограммы или масс-спектрограммы.

Вычитание фонового значения:

1. Переместите курсор на пик хроматограммы и сделайте двойной щелчок.

2. На экране появится масс-спектр данного участка хроматограммы.

3. Для вычитания фонового значения выведите на экран масс-спектр пика.

4. Нажмите правой кнопкой мышки на окне увеличения и выберите **Subtract Spectrum**.

5. Разместите курсор на фоновом сигнале хроматограммы и сделайте двойной щелчок.

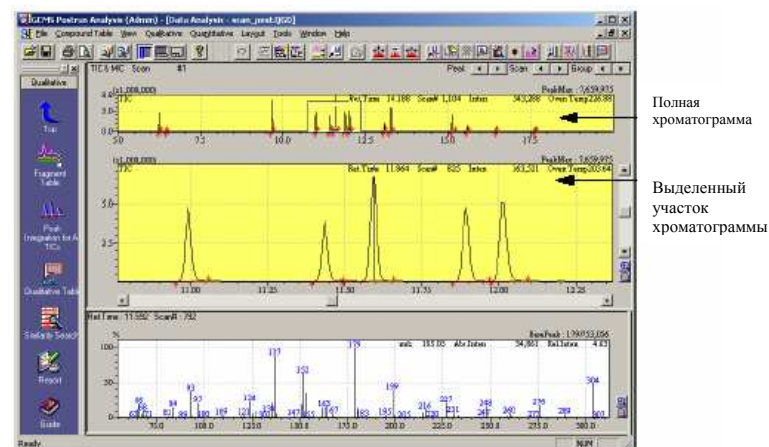


Рис. 6 Выделение участка хроматограммы.

Интеграция основных пиков:

1. Нажмите на иконку **Peak Integration For All TICs** на панели **Qualitative**, чтобы открыть панель “**Qualitative Parameters**”.

2. Введите соответствующие параметры в таблице **Peak Integration**.

3. Выберите таблицу **Spectrum Process** и введите соответствующие параметры.

4. Нажмите ОК, чтобы закрыть окно и интегрировать пики.

Установка параметров сравнительного поиска:

1. Откройте масс спектр, для которого будет выполняться поиск.
2. Нажмите на **Similarity Search**
2. Установите параметры поиска.
3. Нажмите **ОК**.

ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА: РАЗДЕЛЕНИЕ И КАЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА НЕИЗВЕСТНОЙ ОРГАНИЧЕСКОЙ СМЕСИ.

Работа проводится студентами под контролем преподавателя. Перед работой необходимо ознакомиться с техникой безопасности, приведенной в конце данного пособия.

1. Студенты включают прибор, действуя **СТРОГО** согласно приведенной в данном руководстве инструкции на стр. 16.
2. После включения прибора и успешной автоматической проверки работы всех систем студенты загружают уже созданный преподавателем файл данных, в котором введены объем пробы, температура, тип колонки и т.д.
3. Затем вводится название пробы. После нажатия на кнопку **Standby** на панели Acquisition надо подождать, пока кнопка **Start** на экране станет зеленой, только после этого прибор готов к работе.
4. Студенты получают от преподавателя заранее подготовленную смесь предельных и ароматических углеводов неизвестного состава.
5. Аккуратно, с помощью специального шприца, проба вводится в испаритель хромато-масс спектрометра. Объем пробы составляет 0.1 мкл.
6. После ввода пробы в испаритель следует нажать на кнопку **Start** для старта процесса разделения.
7. После завершения анализа пробы данные обрабатываются согласно руководству, приведенному на стр. 18.
8. После обработки данных проводится сравнительный поиск полученных масс-спектров компонентов с библиотечными масс-спектрами, загруженными в компьютер прибора.
9. По полученным данным составляется краткий отчет.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ С ГАЗОВЫМ ХРОМАТО-МАСС СПЕКТРОМЕТРОМ.

1. Ни в коем случае нельзя допускать утечки газов из баллонов и газопроводов.
При падении давления по манометру следует «обмылить» места возможных утечек и немедленно ликвидировать обнаруженную негерметичность.
2. Работы с газовым оборудованием желательно не производить в одиночку.
3. Все контакты, находящиеся под напряжением, должны находиться под надежным электроизолирующим покрытием.
4. При приготовлении анализируемых проб, в состав которых входят горючие вещества, необходимо учитывать возможность образования взрывоопасных смесей с воздухом.
5. Лаборатория должна быть оборудована медицинской аптечкой, находящейся в легкодоступном и видимом месте.
6. В лаборатории должны иметься средства пожаротушения (песок, асбестовое одеяло, огнетушитель и т.д.).
7. Работающие в лаборатории должны знать место нахождения центрального сетевого рубильника и уметь им воспользоваться в случае необходимости.
8. Прием пищи в лаборатории строго воспрещается.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА.

- 1) Хмельницкий Р. А., Бродский Е. С. Хромато-масс-спектрометрия. М.: Химия. 1984. 216 с.
- 2) Карасек Ф., Клемент Р. Введение в хромато-масс спектрометрию. М.: Мир. 1993. 237 с.
- 3) Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии М.: Мир. 2003. 683 с.