

УДК 621.384.8 + 543.514

Хроматографическая приставка к масс-спектрометрам УКМП на базе серийного хроматографа Биохром. Кириллова И. И., Мелешкин А. С., Рафальсон А. Э., Смирнова А. С., Цымберов М. Я. — В кн.: Научное приборостроение. Л., «Наука», 1983, с. 113—118.

Приводится описание хроматографической приставки, заменяющей стойку ХЭС в химических масс-спектрометрах УКМП. В результате замены комбинированный прибор ГХ-МС получает ряд аналитических преимуществ за счет использования хроматографа Биохром. Наличие стеклянных капиллярных колонок позволяет значительно расширить круг анализируемых веществ и производить анализ объектов биологического происхождения (продуктов жизнедеятельности, лекарств и т. д.). Описана конструкция приставки, приведены результаты, полученные при испытании макета хроматографа Биохром-1 (исполнение 18) с масс-спектрометрами МХ1330 и МХ1320 и при подключении набивных колонок через стеклянный молекулярный сепаратор непрерывного действия. Лит. — 3 назв., ил. — 7.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКАЯ ПРИСТАВКА К МАСС-СПЕКТРОМЕТРАМ УКМП НА БАЗЕ СЕРИЙНОГО ХРОМАТОГРАФА БИОХРОМ

В последнее время во всем мире широкое распространение получили приборы типа Хромасс ГХ-МС (сочетание газового хроматографа (ГХ) с масс-спектрометром (МС)), обладающие большими аналитическими возможностями. Химический анализ сложных веществ может проводиться на этих приборах гораздо быстрее и давать больше информации, чем на хроматографе и масс-спектрометре в отдельности.

В одном рабочем цикле прибор разделяет сложную многокомпонентную смесь на индивидуальные вещества, дает масс-спектры этих веществ, по которым производится их идентификация, определяет относительное содержание каждого вещества по площадям хроматографических пиков. Хроматограмма может быть записана по любой выбранной линии масс-спектра или группе линий, или по полному ионному току. Сравнение таких хроматограмм позволяет быстро определить, в каком классе химических соединений относится данное вещество, и значительно упрощает его идентификацию. Особенно перспективны системы ГХ-МС для биологических исследований, для анализа продуктов жизнедеятельности, для обнаружения следов лекарств в организме, при исследовании загрязнений окружающей среды и т. п.

В состав масс-спектрометров УКМП I, II и III классов, выпускаемых в настоящее время ПО «Научприбор» в г. Орле и Экспериментальным заводом НТО АН СССР, входит хромато-эффузиометрическая стойка (ХЭС), представляющая собой газовый хроматограф с эффузионной камерой для определения молекулярного веса компонентов [1]. Отличительной особенностью хромато-эффузиометра ХЭС является наличие следующих частей:

- 1) эффузионной камеры, позволяющей определить молекулярный вес любого компонента смеси, разделенной хроматографом, что особенно важно для веществ, не дающих интенсивного молекулярного пика в масс-спектре;
- 2) сепаратора-вымораживателя СВС-1, повышающего чувствительность прибора при анализе микропримесей;
- 3) капиллярной и набивной колонок, одновременно включенных в газовую линию (переход с одного типа колонок на другой не представляет затруднений).

Однако наряду с этими положительными качествами стойка ХЭС обладает некоторыми недостатками, главными из которых являются отсутствие в составе хроматографа стеклянных капиллярных колонок и невозможность автоматического управления стойкой ХЭС от ЭВМ. Замена же части металлических капиллярных колонок стеклянными позволяет анализировать легкоразлагающиеся вещества биологических объектов. Выпускаемые зарубежными фирмами хроматографы, которые входят в состав хромассов, в последние годы, как правило, укомплектованы такими колонками, и некоторые фирмы уже выпускают автоматизированные приборы, включающие управление хроматографом от ЭВМ. Таким образом, химические масс-спектрометры УКМП со стойкой ХЭС уступают по аналитическим возможностям зарубежным аналогам.

В настоящее время в СКБ Института органической химии АН СССР разработан и серийно выпускается заводом «Хроматограф» (ПО «Манометр», Москва) универсальный лабораторный хроматограф Биохром-1, имеющий в комплекте стеклянные капиллярные колонки. Этот прибор имеет и ряд других достоинств:

- частично автоматизированный режим работы с повторением заданного цикла прогрева и охлаждения колонок;
- блок программирования температуры с более гибкой программой, с двумя изотермическими ступенями;
- удобную в работе компоновку, современное конструктивное решение и внешний вид.

По основным параметрам хроматограф Биохром-1 и его модификация для работы с масс-спектрометрами (исполнение 18) находятся на уровне лучших современных приборов этого типа [2]. Ниже сопоставлены основные параметры стойки ХЭС и хроматографической приставки на базе хроматографа Биохром-1 (исполнение 18):

	Стойка ХЭС-2	Хроматографическая приставка на базе хроматографа Биохром-1 (исполнение 18)
Набивные колонки	Нержавеющая сталь	Стекло (пирекс) + нержавеющая сталь
Капиллярные колонки	То же	Стекло (пирекс), \varnothing 0.25 мм + нержавеющая сталь, \varnothing 0.5 мм —50 ÷ +400
Диапазон температур колонок, °С	20—350	
Скорости программирования температуры, °С/мин	2, 4, 6, 8, 10	0.5, 1, 1.5, 2, 3, 4, 6, 8, 12, 16, 20
Количество изотермических ступеней	Нет	2
Автоматика	Отсутствует	Работа по автоматическому циклу, в том числе нагрев колонок с заданной скоростью, выдержка на изотермических ступенях, открывание двери термостата для охлаждения колонок. Предусматривается возможность управления хроматографической приставкой с автономной эффузионной камерой от ЭВМ
Эффузионная камера	Имеется	Имеется
Сканирующий обогатитель-вымораживатель	»	»
Молекулярный сепаратор	Отсутствует	»

Из приведенных данных видно, что использование хроматографической приставки вместо ХЭС значительно улучшает параметры и аналитические возможности химических масс-спектрометров УКМП при работе по схеме ГХ-МС.

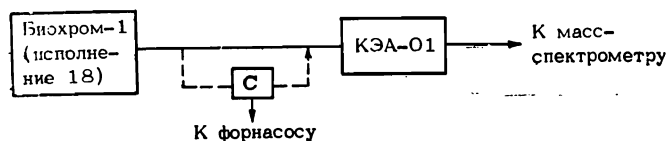
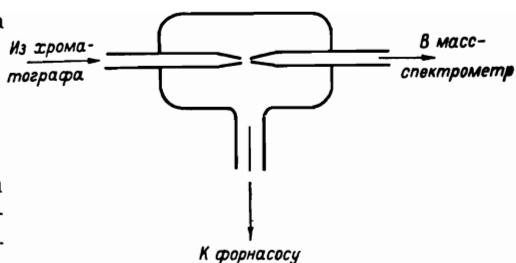


Рис. 1. Блок-схема приставки.

Рис. 2. Схема молекулярного сепаратора струйного типа.



Блок-схема приставки показана на рис. 1. Основными узлами хроматографической приставки являются хроматограф Биохром-1 (исполнение 18), автономная эффузионная камера КЭА-01, сканирующий сепаратор-вымораживатель СВС-1, одноступенчатый молекулярный сепаратор. Последние два узла взаимозаменяемы и применяются в зависимости от рода предстоящей работы.

Основной проблемой при создании системы ГХ—МС является согласование газовых потоков хроматографа и масс-спектрометра. Как известно, газовый хроматограф работает при атмосферном давлении в разделительных колонках, в то время как в анализаторе масс-спектрометра должен быть обеспечен вакуум не хуже 10^{-4} Па ($\sim 10^{-6}$ мм рт. ст.). Биохром-1 имеет в комплекте стеклянные

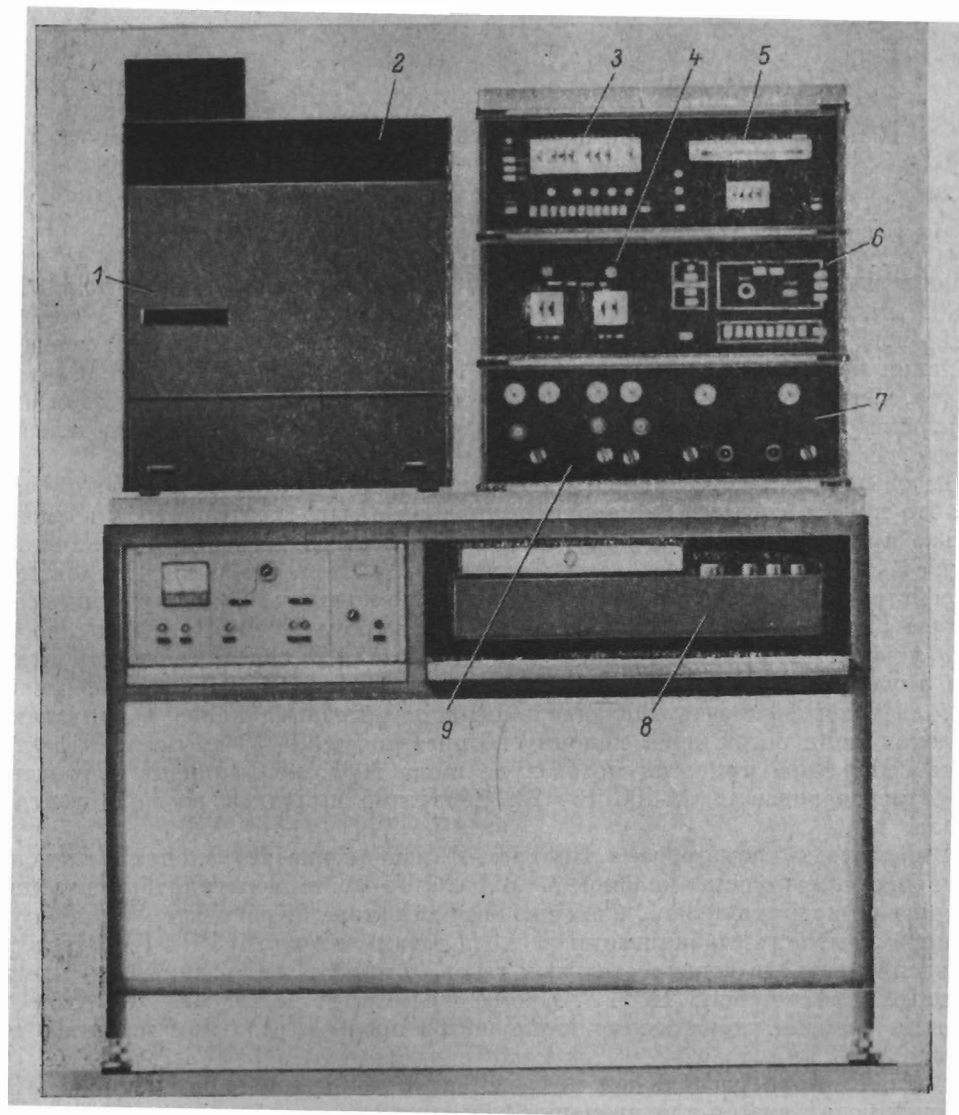


Рис. 3. Общий вид хроматографа Биохром-1.
Объяснение в тексте.

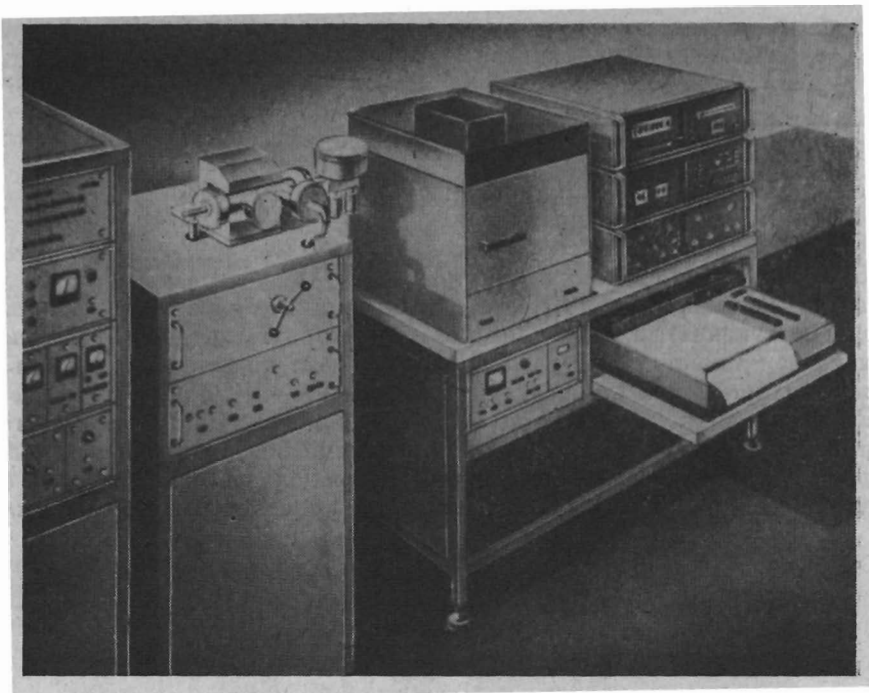


Рис. 4. Хроматографическая приставка.

капиллярные колонки длиной от 50 до 100 м, с внутренним диаметром 0.25 ± 0.05 мм. Рабочий поток через такую колонку составляет $1.0-0.5$ см³/мин. Легко подсчитать, что при скорости откачки по гелию 50 л/с это дает величину давления в области источника ионов $\sim 10^{-2}$ Па ($\sim 10^{-4}$ мм рт. ст.). Следовательно, капиллярные колонки можно непосредственно соединять со входом масс-спектрометра, если в нем области анализатора и источника ионов разделены и имеют дифференциальную откачку.

Газовый поток через набивную колонку может достигать $30-40$ см³/мин, так что прямое соединение набивных колонок с масс-спектрометром возможно только при использовании диффузионных насосов со скоростями откачки порядка 1000 л/с. Во всех остальных случаях в системах ГХ-МС применяются устройства для понижения давления на выходе колонок — молекулярные сепараторы [3]. В системе Биохром-1—масс-спектрометр УКМП в качестве такого устройства применен одноступенчатый молекулярный сепаратор струйного типа (рис. 2). Сепаратор устанавливается на выходе набивной колонки и позволяет поддерживать давление в области источника ионов в допустимых пределах, если поток через колонку не превышает $30-40$ см³/мин. Эффективность сепаратора при этих потоках не ниже 60%, коэффициент обогащения для углеводородов с М-100 15—20. Сепаратор выполнен из молибденового стекла.

В комплект хроматографа Биохром-1 (исполнение 18) входят следующие узлы (рис. 3): термостат колонок 1, анализатор 2, терморегулятор сдвоенный 4, программатор анализа 3, блок питания детектора 6, регулятор температуры колонок 5, модуль стабилизации расхода газа-носителя МСРГ-1 7, модуль стабилизации расхода вспомогательных газов 9, прибор лабораторный компенсационный самопишущий ЛКС4 8. Хроматограф имеет выход на ЭВМ для измерения времени удерживания компонентов пробы в реальном масштабе времени.

В анализаторе расположен микродетектор ионизации в пламени (МДИП), который используется для проверки разделяющей способности колонки и других настроечных работ. Там же находятся элементы газовой коммуникации между выходом колонок и трубкой напуска масс-спектрометра (стыковочный

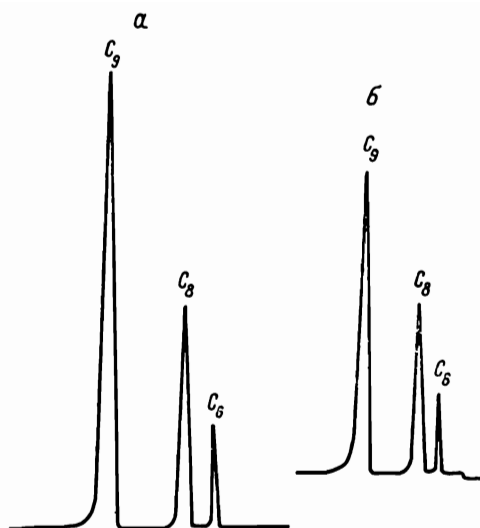


Рис. 5. Хроматограммы контрольной смеси углеводородов, записанные по общему ионному току монитора (а) и по току хроматографического детектора МДИП (б).

узел). В анализаторе имеются гнезда для установки молекулярного сепаратора. Капиллярные колонки соединяются непосредственно со входом стыковочного узла, набивные — через молекулярный сепаратор.

Узлы и блоки хроматографа располагаются на специальном столе, как показано на рис. 4. На выдвижной доске помещается самописец ЛКС4, слева от

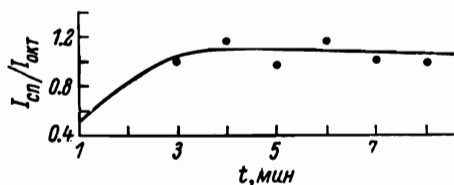


Рис. 6. Отношение высот хроматографических пиков спирта и октана в зависимости от времени.

него — блок управления эффузионной камеры. Сама камера крепится на фланце масс-спектрометра и соединяется с выходом колонки капиллярным переходником.

Макет хроматографа Биохром-1 (исполнение 18) был испытан на соответствие требованиям, предъявляемым к хроматографам в системах ГХ—МС. Для испытания макет хроматографа стыковался с масс-спектрометром МХ1320. На ленте КСП4 регистрировался ионный ток с монитора, установленного на выходе из источника ионов. Ионизирующее напряжение было равно 20 В. Испытания должны были дать ответ на вопросы, касающиеся газового потока из хроматографа в масс-спектрометр, мертвого объема и адсорбции пробы в газовых коммуникациях хроматографа. Результаты испытаний показали, что при работе как с капиллярными, так и с набивными колонками при использовании молекулярного сепаратора давление в области источника ионов не превышает допустимого значения 10^{-2} Па (10^{-4} мм рт. ст.). Хроматограммы контрольной смеси углеводородов, записанные по общему ионному току монитора (рис. 5), почти не отличаются от хроматограмм той же смеси, записанных по току хроматографического детектора МДИП в идентичных температурных условиях. Это свидетельствует о том, что мертвый объем минимален и не приводит к искажению формы пиков.

Влияние адсорбции на внутренних поверхностях газовых коммуникаций проверялось по контрольной смеси, содержащей вещества различной полярности (10% *n*-октана и 10% этилового спирта в *n*-гексане). Эта смесь вводилась в испаритель капиллярной колонки через равные промежутки времени (3 мин).

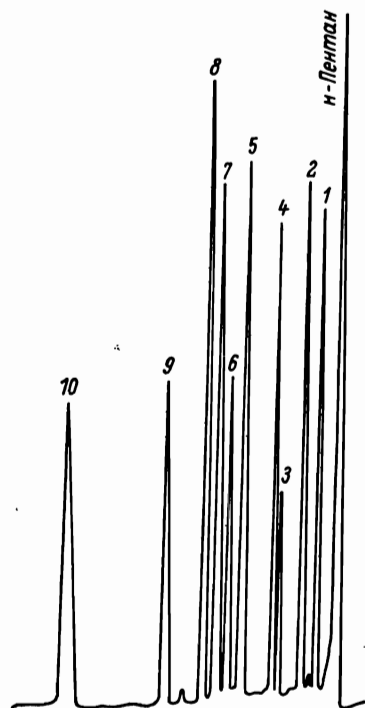


Рис. 7. Хроматограмма смеси алифатических аминов (1—10).

Температурный режим хроматографа был следующий, °С: колонка — 60, испаритель — 120, трубка напуска — 150.

Регистрировались хроматограммы этой смеси по току монитора. В каждом опыте измерялось отношение высот пиков спирта $I_{\text{сп}}$ и октана $I_{\text{окт}}$. Результаты представлены на графике (рис. 6). Если поверхность газового тракта имеет способность к адсорбции, то это будет проявляться в возрастании со временем интенсивности линий спирта по мере насыщения активных центров поверхности. Поскольку октан — вещество слабополярное, его поглощение поверхностью будет наблюдаться в гораздо меньшей степени, чем спирта, и отношение $I_{\text{сп}}/I_{\text{окт}}$ будет расти. Если же поглощение на поверхности не имеет места, это отношение будет сохраняться на одном и том же уровне. Из рис. 6 видно, что тенденция к возрастанию отношения наблюдается только в первых двух напусках, в дальнейшем кривая приобретает горизонтальный характер. Следовательно, адсорбция и обусловленный ею эффект памяти в системе Биохром-1—масс-спектрометр незначительны.

На рис. 7 показана хроматограмма смеси алифатических аминов, полученная на макете хроматографа Биохром-1 (исполнение 18) с масс-спектрометром МХ1320. Разделение проводилось на стеклянной капиллярной колонке длиной 40 м, неподвижная фаза ПЭГ-40М.

На основании проведенных испытаний можно сделать вывод, что использование созданной хроматографической приставки на базе серийного хроматографа позволяет получить конструкцию, отвечающую требованиям, предъявляемым к хроматографам в системе ГХ—МС.

ЛИТЕРАТУРА

1. Унифицированная хромато-эффузиометрическая стойка ХЭС-1. Просп. СКБ АП АН СССР. Л., 1974.
2. Универсальный лабораторный хроматограф Биохром-1. Л., 1981.
3. Уотсон Дж. — В кн.: Методы-спутники в газовой хроматографии. М., 1972, с. 174.