НОВЫЙ ГАЗОВЫЙ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТР JMS-T200GC ACCUTOF GCX С ВРЕМЯПРОЛЕТНЫМ МАСС-АНАЛИЗАТОРОМ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

М.Убуката (Masaaki Ubukata), Корпорация JEOL, США
mubukata@jeol.com

УДК 543.51, 543.07 ВАК 02.00.02

В настоящее время масс-спектрометрия (МС) широко используется в научных исследованиях. Поэтому необходимо, чтобы используемые типы МС-систем максимально соответствовали конкретно решаемым задачам. По сравнению с другими аналитическими приборами главное преимущество масс-спектрометров состоит в их высокой чувствительности. Некоторые из них легко обнаруживают и анализируют вещества, содержащиеся в исчезающе малых количествах порядка фг (1×10^{-15} г). С помощью таких МС-приборов, как времяпролетные (ВП-МС) и магнитные секторные, обладающие высокими разрешением (ВР) и точностью измерения масс (ТМ), можно по точным массовым числам детектируемых ионов определять химический состав анализов. Это позволяет рассматривать масс-спектрометрию как мощный инструмент для качественного и количественного анализа ультраследовых компонентов.

Осенью 2004 г. корпорация JEOL объявила о создании JMS-T100GC AccuTOF GC, первого в Японии газового хромато-масс-спектрометра с времяпролетным масс-анализатором высокого разрешения (ГХ-/ВР-ВП-МС). Эта система получила высокую оценку у многих пользо-

вателей. Недавно JEOL завершил работы над JMS-T200GC AccuTOF GCx, прибором четвертого поколения ГХ-/ВР-ВП-МС, отличающимся еще более высокой чувствительностью и разрешающей способностью. Настоящая статья представляет собой краткий обзор AccuTOF GCx и описывает его преимущества по сравнению с первой моделью серии.

КРАТКИЙ ОБЗОР СИСТЕМЫ

Внешний вид JMS-T200GC AccuTOF GCx показан на рис.1. Этот хромато-масс-спектрометр поддерживает как те же виды ионизации, что и JMS-T100GC AccuTOF GC – ионизацию электронным ударом (ЭИ), химическую ионизацию (ХИ), полевую ионизацию (ПИ), – так и специальные, с прямым вводом образца – десорбционную электронную ионизацию (ДЭИ), десорбционную химическую ионизацию (ДХИ) и десорбцию полем (ДП).

На рис.2 изображены система переноса ионов с низким ускорением и система ортогонального ускорения (оу)-ВП-МС. Первая из них служит для того, чтобы, используя щелевые линзы и разность потенциалов между пластинами дефлекторов, удалить более 99% ионов гелия из газа-носителя ГХ до того, как они попадут в ВП-МС. Благодаря этому увеличивается срок службы детектора. Вторая система, (оу)-ВП-МС, состоит из механизма ускорения ионов, служащего для пространственной фокусировки ионного пучка, и реф-

Рис.1. JMS-T200GC AccuTOF GCx

Рис.2. Система переноса ионов с низким ускорением и система ортогонального ускорения (оу)-ВП-МС

лектрона, обеспечивающего фокусировку временную. Благодаря этому в анализе масс поддерживается постоянно высокая разрешающая способность. Хотя система ортогонального ускорения ВП-МС в новом приборе осталась почти той же самой, что и в самой первой модели, однако ее параметры были пересмотрены и оптимизированы для достижения более высоких значений ВР. Наличие изолирующего клапана между (оу)-ВП-МС и модулем переноса ионов/ионным источником позволило использовать их при атмосферном давлении, в то время как внутри МС-системы сохраняется высокий вакуум. Повышению чувствительности и разрешающей способности масс-спектрометра служат и изменения, внесенные в детектор ионов и электрическую схему детекторной системы. В системе записи данных установлен ADC 4 GHz, аналого-цифровой преобразователь,

Рис.3. Экстрагированная ионная хроматограмма при m/z 271,9867 (а) и ЭИ-масс-спектр 1 пг октафторнафталина (ОФН) (б)

позволяющий обрабатывать значения достаточного для высокоразрешающего ГХ-МС количества точек спектра. В системе улучшены воспроизводимость точного измерения масс (горизонтальная ось масс-спектра) и интенсивность пиков обнаруженных ионов (вертикальная ось масс-спектра).

Хотя хромато-масс-спектрометр AccuTOF GCx не отличается по габаритам от более старых моделей, однако обладает в 3 раза большей чувствительностью и в 2 раза большей точностью измерения масс, чем самый первый из приборов этой серии.

ОСНОВНЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ

Базовые характеристики хромато-масс-спектрометра AccuTOF GCx представлены в таблице.

Базовые характеристики газового хромато-масс-спектрометра JMS-T200GC AccuTOF GCx с времяпролетным масс-анализатором высокого разрешения

Способ ионизации	ЭИ, ХИ, ПИ, ДЭИ, ДХИ, ДП
Чувствительность ГХ/ЭИ	1 пг ОФН*, сигнал/шум > 300
Максимальное разрешение (FWHM)	>10000
Точность измерения масс	<1,5 мДа или 4 ppm (СКЗ)
Массовый диапазон, m/z	4–6000 Да
Скорость записи спектра	До 50 спектров в секунду

* ОФН - Октафторнафталин

Рис.4. Экстрагированные ионные хроматограммы молекулярного иона 100 фг ОФН и предел обнаружения прибора

Рис.5. Сравнение разрешающей способности и вида ионных пиков, записанных на приборах первого и четвертого поколений

Для определения ГХ/ЭИ-чувствительности АссuTOF GCx производилась запись спектров октафторнафталина (ОФН), позволившая оценить величину этого параметра на уровне 1 пг при соотношении сигнал/шум (с/ш) более 300. На рис.3 показаны экстрагированная ионная хроматограмма (ЭИХ) при m/z 271,9867 и масс-спектр 1 пг ОФН, полученный в эксперименте с ЭИ. Оба примера

демонстрируют высокое значение с/ш. На рис.4 изображены ЭИХ молекулярного иона 100 фг ОФН, записанные последовательно восемь раз. Здесь также приведены значения площади пика, относительного стандартного отклонения (ОСО) и вычисленного на их основе предела обнаружения. Несмотря на исчезающе малое количество определяемого вещества, ОСО составило 5,2%, демонстрируя тем самым высокую стабильность измерений. Величина предела обнаружения, рассчитанная с заданным уровнем статистической надежности на основе точности повторений площадей пиков, оказалась равной 16 фг. Эти данные подтверждают оценку АссuTOF GCx как системы, сочетающей в себе высокую чувствительность и стабильность в проведении ультрамикроанализа.

На рис.5 приведены для сравнения данные, полученные с помощью АссuTOF GCx и его прототипа первого поколения. Здесь изображены спектры, содержащие ионный фрагмент перфторкеросина, $C_6F_{11}^+$, широко используемого в качестве калибровочного стандарта в ГХ-МС, и сопутствующего ему после ГХ-колоники иона $C_7H_{21}O_4Si_4^+$. Поскольку они очень близки по точной массе, разделить их полностью с помощью более старой модели прибора не удалось (нижняя часть рисунка: разрешение – 5105, FWHM – 55 мДа). И напротив, в эксперименте с использованием АссuTOF GCx с заявленным разрешением 10 000 пики разделены полностью (верхняя часть рисунка, разрешение – 10476, FWHM – 27 мДа).

Вместе с увеличением разрешающей способности улучшается и точность измерения массы, которая в последней модели не превышает 1,5 мДа или 4 ppm. Система легко получает спектральные данные с высоким уровнем ТМ во всех типах ионизации. Это позволяет пользователю определять как молекулярную формулу целевого соединения (по данным ТМ молекулярных ионов и протонированных молекул, полученных с помощью мягких типов ионизации, таких как ХИ и ПИ), так и структуру изучаемого вещества (по данным ТМ осколочных ионов, образовавшихся в результате жестких типов ионизации, таких как ЭИ). На рис.6 представлены ЭИ- и ПИ-масс-спектры аллил(трет-бутил)диметилсилана и химическая формула обнаруженных ионов. В ЭИ-масс-спектре пик молекулярного иона с m/z 156 наблюдался с чрезвычайно низкой интенсивностью. Этот тип ионизации, будучи самым жестким, приводит к образованию большого числа ионов, помимо молекулярного, что часто делает обнаружение последнего затруднительным или невозможным. Анализируя неизвестный образец по одному только его ЭИ-масс-спектру, чрезвычайно трудно определить, с чем соотнести ион с наибольшей массой – с молекулярным или с осколочным. С другой стороны, с применением ПИ

Рис.6. ЭИ- и ПИ-масс-спектры аллил(трет-бутил)диметилсилана

обнаруживать молекулярный ион наиболее легко даже по сравнению с другими мягкими методами ионизации. В ПИ-масс-спектре аллил(трет-бутил)диметилсилана пик с максимальной интенсивностью проявляется при m/z 156, что по точной массе позволяет соотнести его с химической формулой C₉H₂₀Si, соответствующей данному веществу. Его структура также подтверждается точными массами осколочных ионов, наблюдаемых в ЭИ-масс-спектре при фрагментации молекулы с таким элементарным составом. Таким образом, сочетание данных, полученных с использованием различных типов ионизации, делает AccuTOF GCx надежным инструментом для проведения качественного анализа.

Еще одна впечатляющая особенность AccuTOF GCx состоит в его широком массовом диапазоне, составляющем 4–6000 Да. Обычно анализ методом ГХ-МС ограничивается m/z 600. В то же время ДП часто применяется для таких образцов, как синтетические полимеры и органические комплексы металлов, имеющие относительно большие массы. Однако на AccuTOF GCx с его верхним массовым пределом m/z 6000 анализ этих веществ выполнить вполне возможно (рис.7). Десорбция полей относится к типам ионизации, использующим специальный прямой ввод образца. И хотя обычные газовые хромато-масс-спектрометры не предназначены практически ни для каких других видов анализа, кроме ГХ-МС, однако в AccuTOF GCx дополнительно поддерживается также два способа прямого ввода образца (прямой ввод, DIP, и прямое быстрое испарение, DEP).

Возможности AccuTOF GCx позволяют ему записывать данные со скоростью до 50 спектров в секунду. Это превращает его в мощный инструмент для любых приложе-

ний, требующих очень быстрого сбора данных, таких как высокоскоростная ГХ и полная двумерная газовая хроматография (ГХ×ГХ).

Таким образом, AccuTOF GCx представляет собой следующее поколение ГХ-МС систем, в котором сочетаются высокая чувствительность, высокое разрешение, высокая точность измерения масс, широкий массовый диапазон и высокая скорость записи спектра.

КОМБИНИРОВАННЫЙ ИОННЫЙ ИСТОЧНИК ЭИ/ПИ/ДП

Дополнительный аксессуар AccuTOF GCx - комбинированный ионный источник ЭИ/ПИ/ДП - позволяет использовать в одном устройстве три различных типа

Рис.7. ДП-масс-спектр полистирола 5200

Рис.8. ПО msAxel: вид главного экрана и экрана обработки данных

ионизации (ГХ/ЭИ, ГХ/ПИ, ДП) путем замены зонда. Эта операция не требует развакуирования, что сводит к минимуму время простоя системы при переключении режимов. Эффективность этого уникального комбинированного источника ионов успели оценить многие пользователи, поскольку впервые она появилась в ГХ-МС системе второго поколения AccuTOF GCx. И если основной блок ВП-МС, как уже обсуждалось выше, обеспечивает высокие чувствительность и разрешение в масс-спектральном анализе, то комбинированный ионный источник ЭИ/ПИ/ДП служит для еще большего улучшения этих показателей.

НОВОЕ ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ MSAXEL

Хромато-масс-спектрометр оснащен новым пакетом программ msAxel, обеспечивающим управление системой и анализ данных (рис.8). Это программное обеспечение (ПО) отличается интуитивно понятным пользовательским интерфейсом, в котором каждый экран предназначен для облегчения доступа ко всей необходимой информации. Здесь также предусмотрен Мастер настройки как одна из унаследованных возможностей прежнего ПО, использующаяся для оптимизации работы системы. Мастер настройки поддерживает работу во всех типах ионизации. Наиболее мощная функциональная возможность ПО msAxel состоит в том, что оно способно по простому представлению данных быстро задавать условия их обработки. В соответствии с этим система выполняет приведенные ниже шаги, необходимые для анализа точных значений масс, полученных из масс-спектра.

1. Определение ионных пиков.
2. Определение центральной точки каждого пика.
3. Вычисление точного значения массы, интенсивности/площади ионного пика.
4. Формирование на основе полученных данных списка ионных пиков.

Кроме того, в отличие от ПО, использовавшегося в предшественниках AccuTOF GCx, msAxel может выполнять поиск в библиотечной базе данных NIST и определять химическую формулу на основе списка значений пиков, созданного, как описано выше. Благодаря всему перечисленному msAxel упрощает процесс анализа данных, а также позволяет пользователю анализировать ионные пики с близкими точными массами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Серия AccuTOF GC получила признание пользователей, начиная с ее самого первого хромато-масс-спектрометра, появившегося в 2004 г. Новая модель AccuTOF GCx представляет собой последнюю ГХ-/ВП-ВП-МС систему JEOL четвертого поколения, которая сочетает в себе наиболее передовые аппаратные компоненты и ПО. Это мощный универсальный инструмент, предназначенный для определения состава соединений методом ВП-МС и совместимый с прогрессивными методиками газовой хроматографии, такими как высокоскоростная ГХ и ГХ×ГХ. Кроме того, он может использоваться как МС-система с прямым вводом образца. Можно надеяться, что AccuTOF GCx найдет широкое применение в самых различных приложениях и тем самым будет способствовать развитию науки и техники. ■