



УДК 543.51+543.544:547.96

ПРЯМАЯ СТЫКОВКА МИКРОКОЛОНОЧНОГО
ЖИДКОСТНОГО ХРОМАТОГРАФА С МАСС-СПЕКТРОМЕТРОМ

*Александров М. Л., Галль Л. Н., Краснов Н. В.,
Николаев В. И., Павленко В. А., Шкуров В. А.,
Барам Г. И*., Грачев М. А*., Кнорре В. Д*., Куснер Ю. С.**

Институт аналитического приборостроения Академии наук СССР, Ленинград;

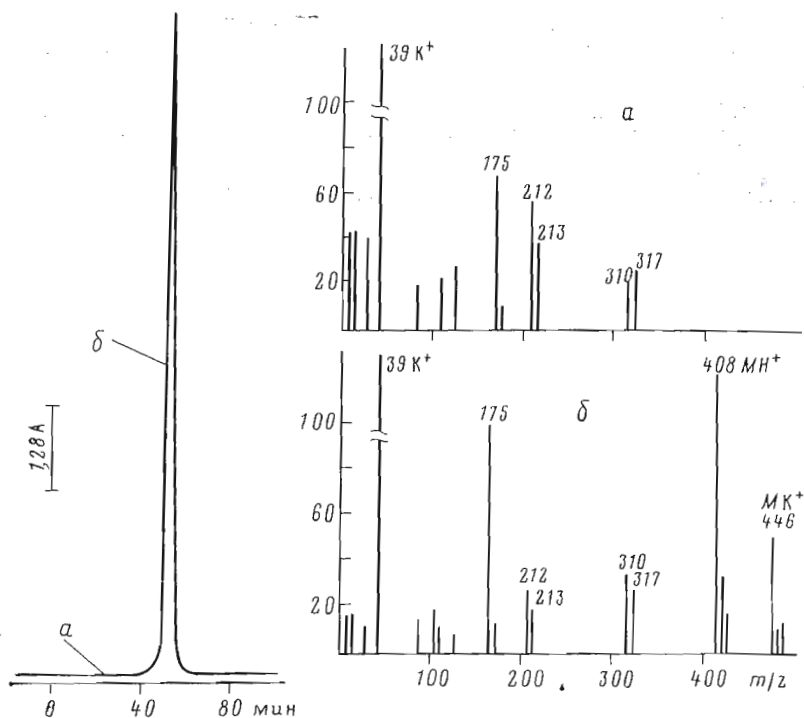
** Новосибирский институт органической химии
Сибирского отделения Академии наук СССР*

Прямая стыковка жидкостного хроматографа с масс-спектрометром (ЖХ-МС) представляет большой интерес для идентификации микроколичеств труднотлетучих и термически нестабильных соединений, в особенности в органической и биоорганической химии. Однако стыковка ЖХ-МС в режиме реального времени требует создания качественно нового масс-спектрометра и сталкивается с проблемой выделения анализируемых веществ из большого объема раствора (элюата жидкостного хроматографа).

В настоящем сообщении описано осуществление прямой стыковки ЖХ-МС, основанной на использовании: а) микроколоночной жидкостной хроматографии (хроматограф «Обь-4» или «Милихром») [1], протекающей в объеме, в десятки раз меньшем, чем в обычной высокоэффективной хроматографии, благодаря чему появляется возможность прямого введения элюата в масс-спектрометр; б) метода экстракции ионов из раствора в анализатор [2] масс-спектрометра (использован масс-спектрометр МХ-1320).

Выходящий из хроматографа элюат был направлен в устройство, экстрагирующее ионы. Выделение ионов основано на распылении выходящего из капилляра раствора под действием неоднородного электрического поля на заряженные микрокапли (кластеры) и испарении нейтральных молекул кластеров при столкновении с молекулами воздуха при нормальных условиях. Образовавшиеся таким образом молекулярные ионы движутся в сверхзвуковой струе через сопло в форвакуумную секцию системы формирования луча и затем через диафрагму в высоковакуумную область анализатора масс-спектрометра благодаря разности потенциалов между соплом и диафрагмой. Откачку газодинамической системы осуществляли последовательно насосами 2НВР-5Д (производительность 5 л/с) и ППМ-0,7 (700 л/с).

При испытании макета ЖХ-МС в реальном масштабе времени хроматографировали дансиларгинин на микроколонке (2×62 мм), упакованной сорбентом Нуклеосил 5 С-18 (Mashery-Nagel, ФРГ) в 30% изопропанол с 0,01 М KH_2PO_4 (рН 3) (обращенно-фазовая хроматография) при скорости элюирования 5 мкл/мин. Элюат после кюветы спектрофотометра направляли непосредственно в описанное выше устройство ввода. Масс-спектры, зарегистрированные до выхода пика дансиларгинина и во время выхода пика, приведены на рисунке. Важно отметить, что в полученных этим способом масс-спектрах анализируемое вещество выявляется только в виде протонированного молекулярного иона $(\text{MH})^+$ и молекулярно-ионного комплекса с катионом соли $(\text{МК})^+$.



Жидкостная хроматография — масс-спектрометрия дансиларгинина. Фотометрическая регистрация хроматограммы при 210 нм, масс-спектры элюата в выбранных точках до появления пика (а) и во время выхода пика (б)

Сам факт практически количественного образования молекулярного иона из поступающего с элюатом вещества, отсутствие деструкции молекул и ионов, характерной для данного метода ионизации и выделения ионов из раствора, представляют интерес с точки зрения как простоты идентификации веществ, так и повышения чувствительности регистрации хроматограмм до теоретически возможного предела. Кроме того, отсутствие загрязнения данного устройства вводу ввиду неструктивного воздействия на раствор упрощает его конструкцию и повышает работоспособность и надежность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Александров М. Л., Галль Л. Н., Краснов Н. В., Куснер Ю. С., Николаев В. И., Павленко В. А., Шкуров В. А. Тез. докл. VI Всес. конференции по физике низкотемпературной плазмы. Л.: ЛИЯФ АН СССР, 1983, т. 2, с. 460-464.
2. Baram G. I., Grachev M. A., Komarova N. I., Perelroyzen M. P., Bolvanov Ju. A., Kuzmin S. V., Kargaltsev V. V., Kuper E. A. J. Chromatogr., 1983, v. 264, № 1, p. 69-83.

Поступило в редакцию
14.XII.1983

DIRECT COUPLING OF A MICROCOLUMN LIQUID CHROMATOGRAPH AND A MASS SPECTROMETER

ALEXANDROV M. L., GALL L. N., KRASNOV N. V., NIKOLAEV V. I.,
PAVLENKO V. A., SHKUROV V. A., BARAM G. I.,
GRACHEV M. A.*, KNORRE V. D.*, KUSNER Yu. S.*

*Institute of Analytical Instrumentation, Academy of Sciences of the USSR, Leningrad; *Novosibirsk Institute of Organic Chemistry, Siberian Branch of the Academy of Sciences of the USSR, Novosibirsk*

A prototype of a liquid chromato-mass spectrometer combining the mass spectrometer MX 1320 and the microcolumn liquid chromatograph OB-4 («MiliChrom») is described. Coupling has been performed using a new method of extraction of ions from solution,

according to which liquid is electrohydrodynamically sprayed, the clusters obtained evaporated in a gas-containing chamber due to kinetic collisions, and an ion beam is formed electro-gasodynamically. On-line testing of the prototype was performed with dansylarginine. The compound was subjected to reversed-phase chromatography (0,01 M KH_2PO_4 , pH 3, in 30% isopropanol) on a 2×62 mm column at a flow rate of 5 $\mu\text{l}/\text{min}$. The mass spectrum of the effluent in the region of the chromatographic peak of Dansylarginine revealed the molecular ions MH^+ (m/e 408) and MK^+ (m/e 446).

Технический редактор Кузьмишкина Е. С.

Сдано в набор 20.02.84 Подписано к печати 09.04.84 Т-05091 Формат бумаги $70 \times 108^{1/16}$
Высокая печать Усл. печ. л. 12,6 Усл. кр.-отт. 11,1 тис. Уч.-изд. л. 15,1 Бум. л. 4,5
Тираж 864 экз Зак. 3694

Издательство «Наука». 103717 ГСП, Москва, К-62, Подсосенский пер., 21
2-я типография издательства «Наука», 121099, Москва, Шубинский пер., 10