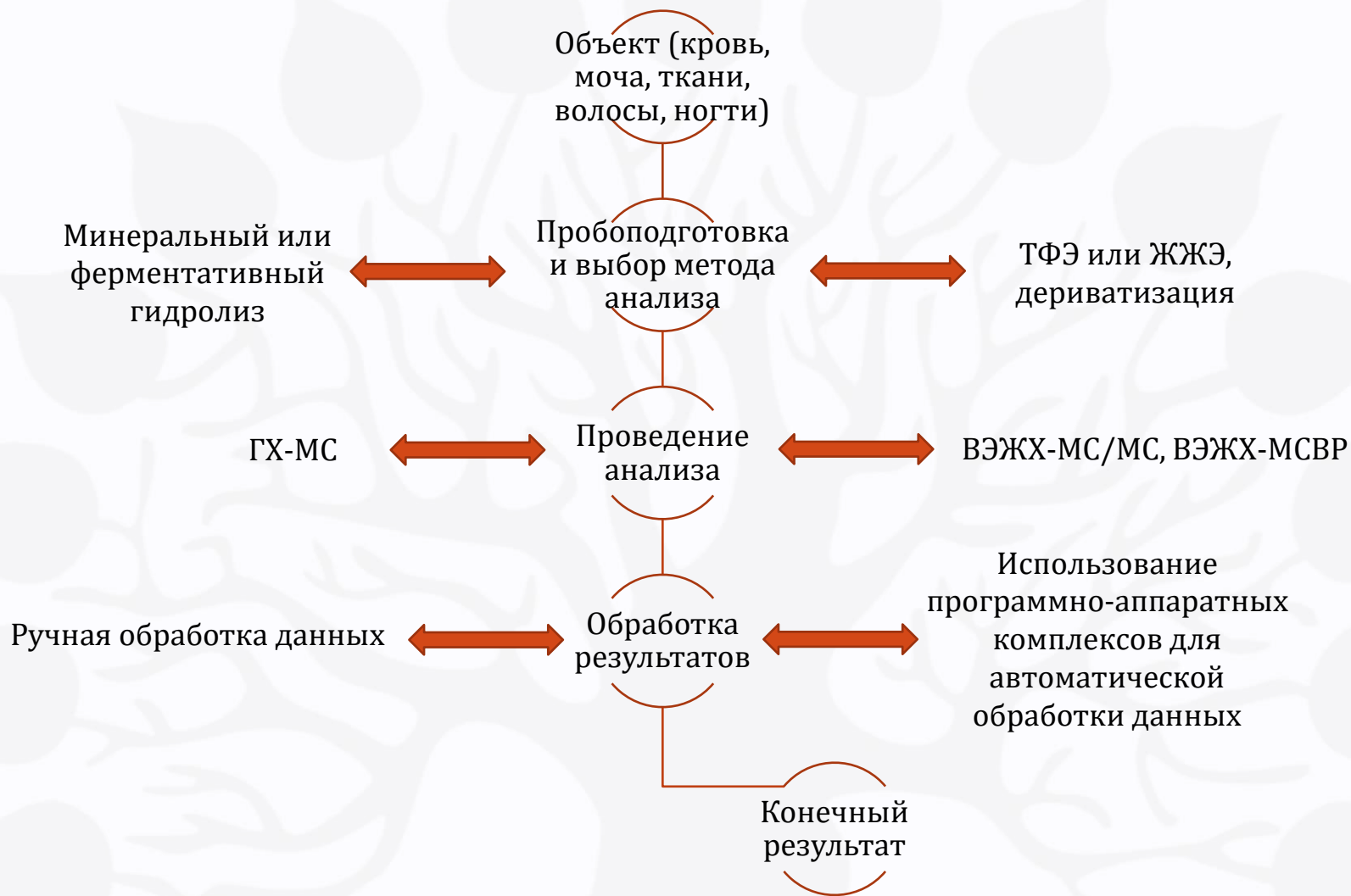


**ОСОБЕННОСТИ АППАРАТУРНОГО  
ОФОРМЛЕНИЯ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ  
ИССЛЕДОВАНИЙ В ЦЕЛЯХ  
ХИМИЧЕСКОЙ И ТОКСИКОЛОГИЧЕСКОЙ  
ЭКСПЕРТИЗЫ**

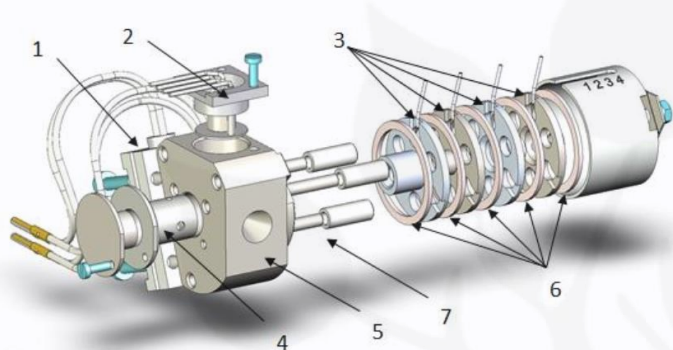
К.Х.Н., С.Н.С.  
Темердашев А.З.

Краснодар, 2019

# ОСНОВНЫЕ СТАДИИ АНАЛИТИЧЕСКОГО ЦИКЛА

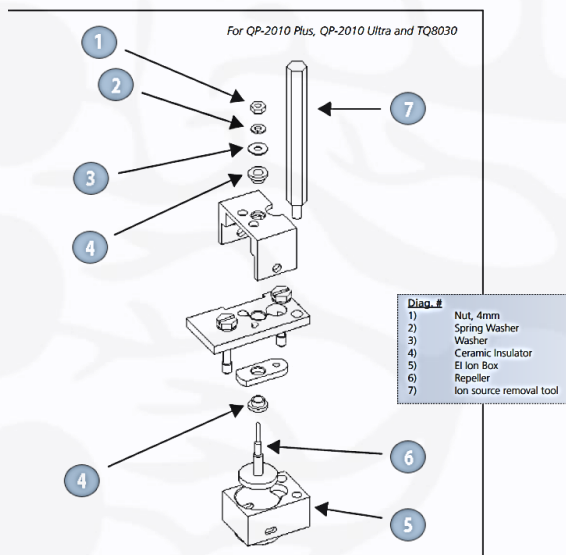


# ИОННЫЕ ИСТОЧНИКИ РАССМАТРИВАЕМЫХ ГХ-МС СИСТЕМ

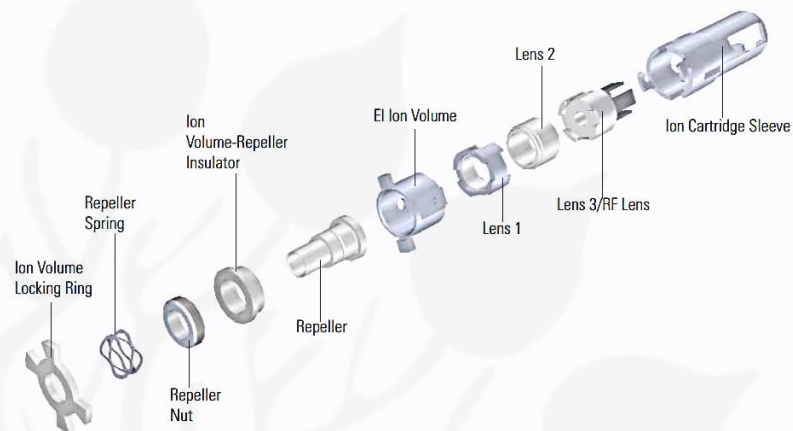


1 – термостат с нагревателем и датчиком температуры; 2 – катод; 3 – линзы; 4 – ионизационная камера; 5 – корпус источника ионов; 6 – керамические шайбы; 7 – керамические трубки.

## ХроматЭК-МСД

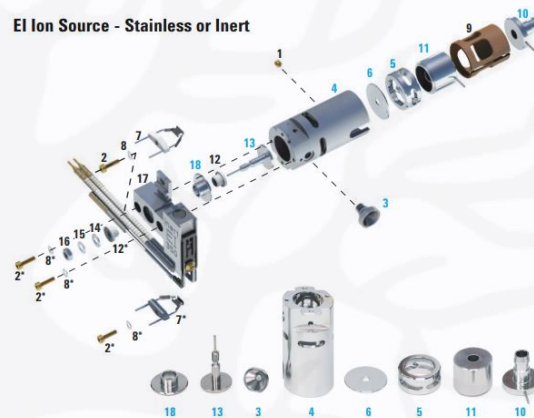


Shimadzu QP-2010, QP-2020



## Thermo ISQ

EI Ion Source - Stainless or Inert



Clean the parts highlighted in blue.

- |                         |                       |                                 |
|-------------------------|-----------------------|---------------------------------|
| 1 Gold plated set screw | 7 4-turn filament     | 13 Repeller                     |
| 2 Gold plated screw     | 8 Spring washer       | 14 Flat washer                  |
| 3 Interface socket      | 9 Lens insulator      | 15 Belleville spring washer     |
| 4 Source body           | 10 Entrance lens      | 16 Repeller nut                 |
| 5 Drawout cylinder      | 11 Ion focus lens     | 17 Source heater block assembly |
| 6 Drawout plate         | 12 Repeller insulator | 18 Repeller block insert        |

Agilent 5977B

# ГХ-МС

Чувствительность

Thermo ISQ

Shimadzu QP-2020

&

Agilent 5977 (inert plus)

Shimadzu QP-2010

Хроматэк-МСД  
(до 2019 г.в.)

Хроматэк-МСД  
(до 2019 г.в.)

Thermo ISQ

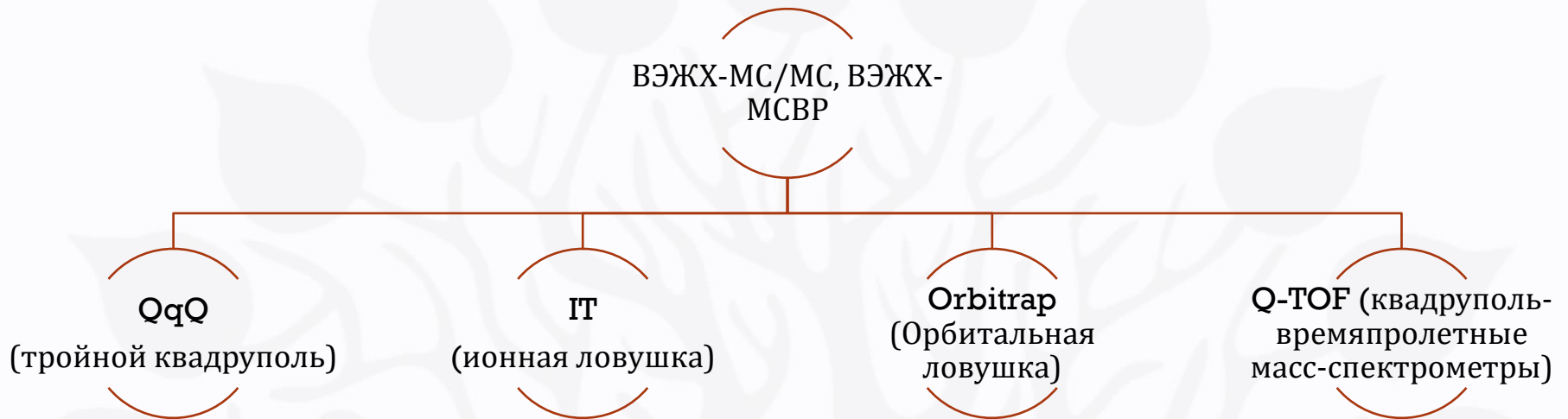
Shimadzu QP-2010,  
QP-2020

&

Agilent 5977 (inert plus)

Грязеустойчивость

# НАИБОЛЕЕ РАСПРОСТРАНЕННЫЕ ВЭЖХ-МС/МС И ВЭЖХ-МСВР СИСТЕМЫ



Основным требованием к хроматографу, помимо воспроизводимости дозирования, становится рабочее давление. **Минимальным** приемлемым значением будет **600 бар**. **Оптимальным – 1000+ бар**. Это позволит реализовывать быстрые разделения, что положительно скажется как на повышении производительности, так и на снижении расхода подвижной фазы.



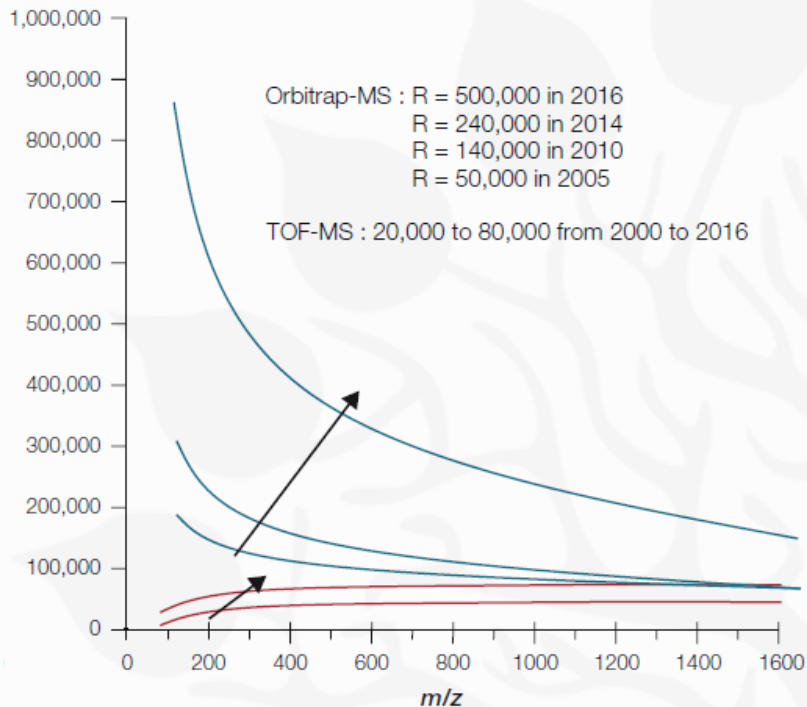
# МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ – УЛЬТИМАТИВНОЕ РЕШЕНИЕ?

Если коротко – **нет**. Даже обычный масс-спектрометр низкого разрешения требует определенных условий установки: температура в помещении, стабильное электропитание, отсутствие резких скачков напряжения, чистота используемых растворителей.

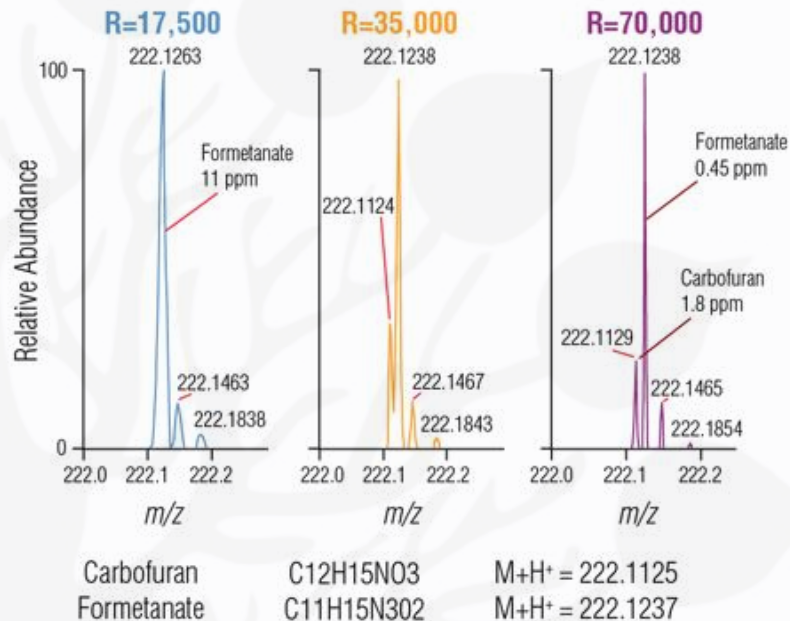
В случае масс-спектрометрии высокого разрешения эти требования многократно возрастают. Особенно в отношении температуры в помещении и наличии сквозняков. Малейшие изменения условий окружающей среды приводят к ухудшению точности регистрируемых масс.



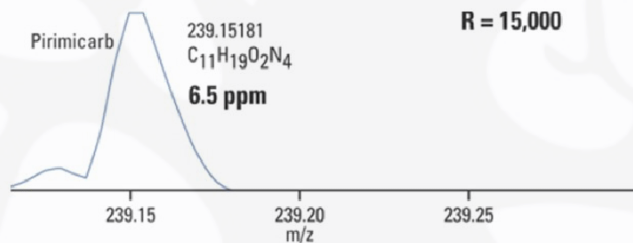
# МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ – УЛЬТИМАТИВНОЕ РЕШЕНИЕ?



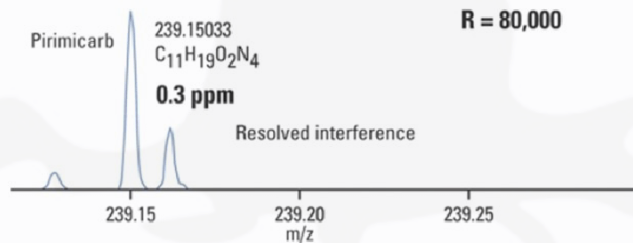
## Importance of Resolution in Compound ID



R = 15,000



R = 80,000



# ORBITRAP VS Q-TOF

<b>Q Exactive+</b>	
<b>Параметр</b>	<b>Значение</b>
Разрешающая способность	До 140 000 при <b><i>m/z</i> 200</b>
Точность определения масс	Внутренняя калибровка: до 1 ppm, внешняя – до 3 ppm
Максимальная частота сканирования	12 Гц (18 для HF и 40 для HF-X). При этом разрешающая способность падает до <b>17 500</b>
Рабочий диапазон масс, <i>m/z</i>	50-6000 (с приставкой EMR) 350-80000 в версии UHMR

<b>MaXis Impact</b>	
<b>Параметр</b>	<b>Значение</b>
Разрешающая способность	>50 000 при <b><i>m/z</i> 1222</b>
Точность определения масс	Внутренняя калибровка: до 1 ppm, внешняя – до 3 ppm
Максимальная частота сканирования	50 Гц
Рабочий диапазон масс, <i>m/z</i>	20-40000

Тогда есть ли смысл в приобретении Q-TOF, если орбитальная ловушка настолько лучше?



# ORBITRAP VS Q-TOF

## Orbitrap

В случае орбитальной ловушки не стоит забывать про **AGC**. Данная технология ограничивает количество поступающих ионов. Максимальное значение –  $1 \cdot 10^6$ . Стоит помнить, пропускаются не только целевые ионы, но и фоновый сигнал, что также скажется на результатах, особенно в режиме динамического исключения ионов при сканировании.

Источник ионизации **Ion Max HESI-II** – очень эффективный, жесткий источник нагреваемой электрораспылительной ионизации, прекрасно подходящий под малые молекулы, однако установлен он под углом 60 градусов относительно трансферного капилляра, что, по сравнению с приборами, имеющими угол установки источника 90 градусов, делает его менее грязеустойчивым (в частности, помимо капилляра чаще всего будет обслуживаться **S-lens**), но обеспечивает большую эффективность трансмиссии ионов.

Увеличение разрешения приводит к падению скорости сканирования. Максимальное разрешение достигается при скорости сканирования 1 Гц. Разрешающая способность 60 000 достигается при скорости сканирования 3 Гц. Именно при этом значении, чаще всего, и работают в режиме УВЭЖХ-МС/МС. В новых итерациях **Q Exactive**, таких как **HF** и **HF-X** при 3 Гц можно получить разрешающую способность более 100 000, однако их сравнение со средним сегментом квадруполь-времяпролетных масс-спектрометров – некорректно.

# ORBITRAP VS Q-TOF

## Q-TOF Bruker MaXis Impact

Для всех квадруполь-времяпролетных масс-спектрометров характерна зависимость значения  $m/z$  от температуры в помещении. Именно наличие сквозняков и перепадов температуры является наиболее слабым местом для приборов подобного класса. Для минимизации влияния условий окружающей среды, рекомендуется использовать одну из следующих процедур:

- 1) Калибровка в начале анализа;
- 2) Применение режима **Lock mass**.

Целью данных процедур является уменьшение ошибки определения масс. Удовлетворительным считается результат, при котором ошибка в режиме **MS** не превышает **5 ppm**, а в режиме **MS/MS** – **10 ppm**. В ряде случаев удается достигать ошибки менее **1 ppm** в режиме **MS**.

Стоит помнить, что **Q-TOF** имеет большее разрешение на высоких массах, и, чем ниже масса, тем больше будет ошибка ее определения, что вовсе не означает беспомощности прибора на массах около 120-150 Да, а лишь требует большей внимательности оператора к контролю стабильности получаемых результатов.

В тоже время для данного прибора (**Bruker MaXis Impact II**) характерна архитектура с ортогонально расположенным источником ионизации. Это делает его более устойчивым к загрязнениям, по сравнению с **Orbitrap**, но ввиду применения кварцевого трансферного капилляра, наблюдаются потери на трансмиссии ионов.

# ORBITRAP VS Q-TOF

Параметр	Q Exactive+	MaXis Impact
Чувствительность	√√√√√*	√√√√
Селективность	√√√√√	√√√√√
Разрешающая способность	√√√√√	√√√√
Грязеустойчивость	√√	√√√√
Возможность ретроспективного анализа данных	√√√√√	√√√√√
Стоимость прибора	Очень высокая	Высокая

\* - только в случае применения растворителей высокой чистоты (LC-MS grade)

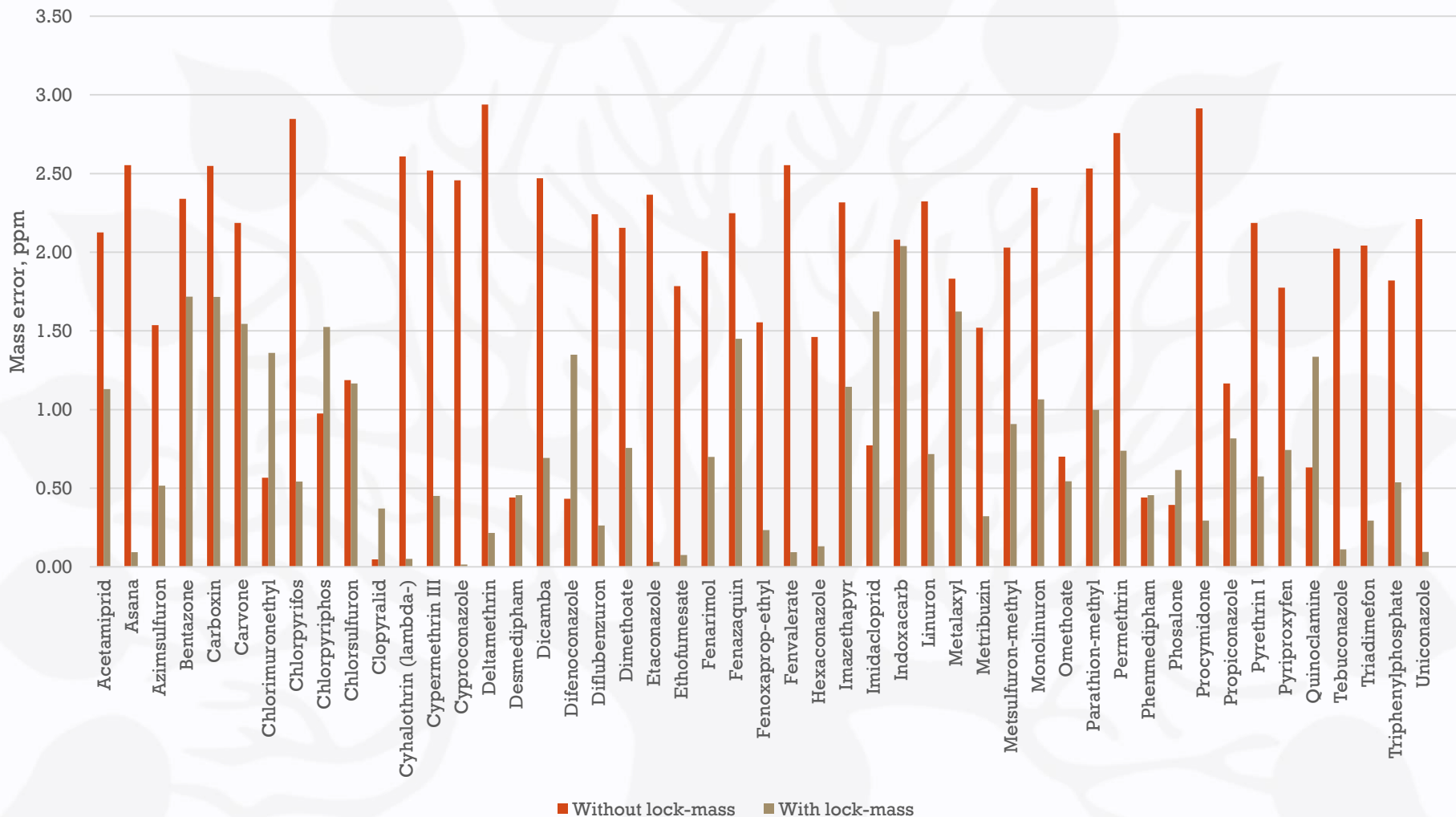
# ORBITRAP VS Q-TOF

Так какой же прибор выбрать?

ЛЮБОЙ 😊

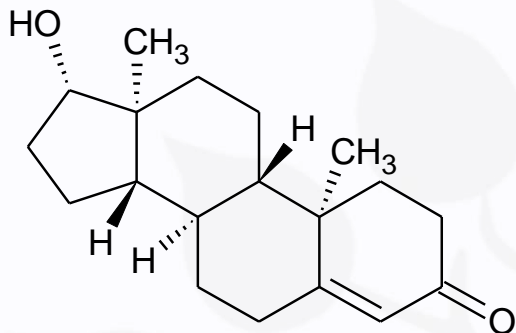
Q-TOF и Orbitrap являются **взаимодополняющими приборами**. Выбор первого прибора зависит от бюджета, квалификации оператора и необходимости наличия регистрационного удостоверения Минздрава

# ОШИБКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАСС С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КВАДРУПОЛЬ-ВРЕМЯПРОЛЕТНОГО МАСС-СПЕКТРОМЕТРА В РЕЖИМАХ ВНЕШНЕЙ И ВНУТРЕННЕЙ КАЛИБРОВКИ





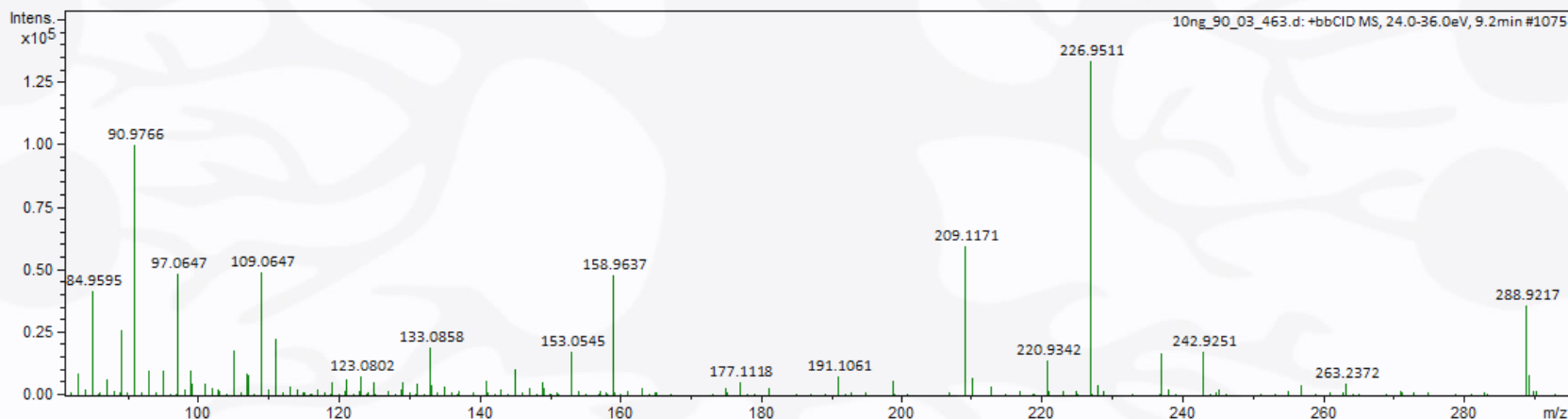
# ПРИМЕР РАБОТЫ ПРИБОРА В РЕЖИМЕ BROADBAND



$m/z$  (теор)  $[M+H]^+$ : 289.2162

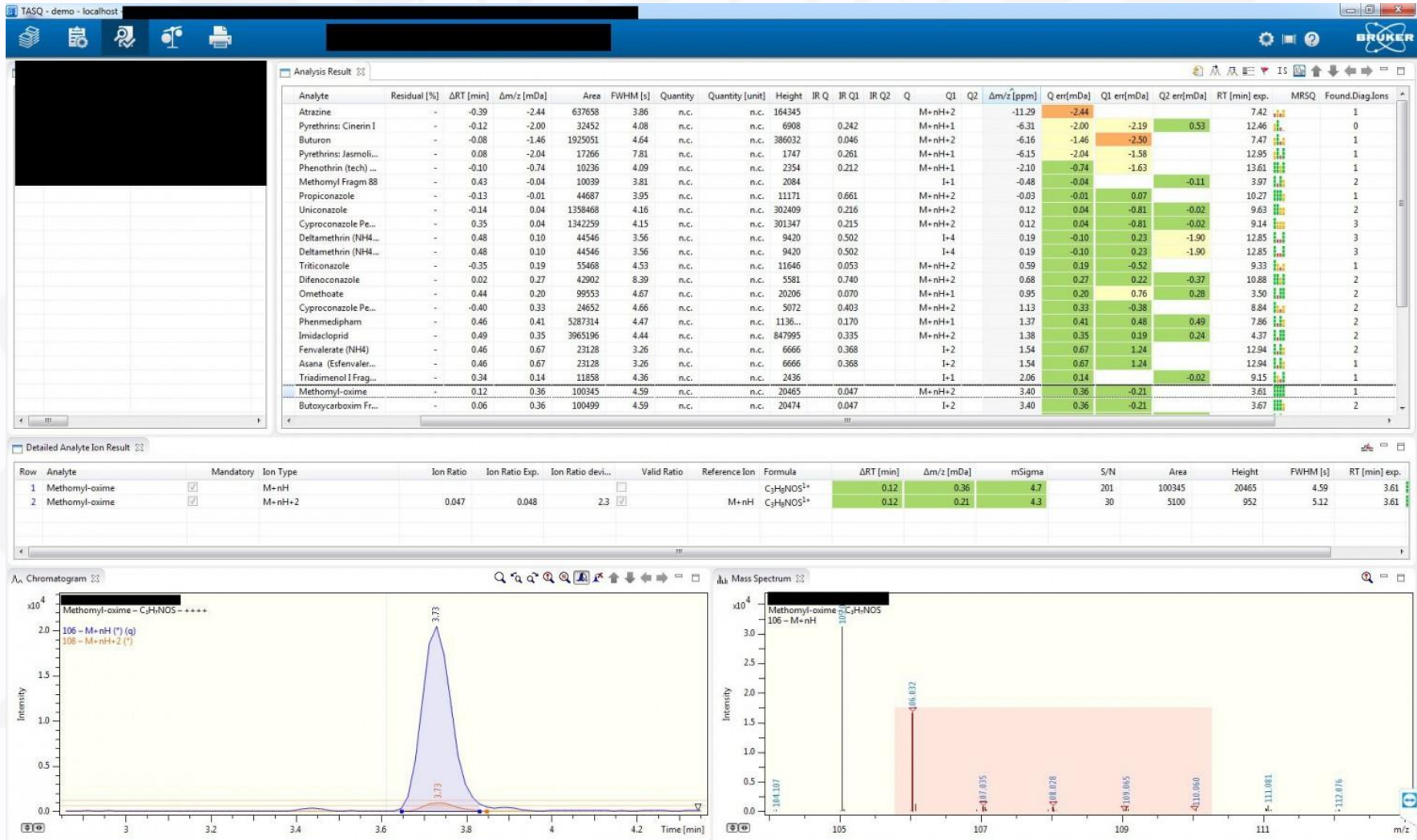
Mass Error: 0.69 ppm

Традиционно ошибка определения масс в режиме MS/MS возрастает. И допустимой считается ошибка до 10 ppm



# ГОТОВЫЕ РЕШЕНИЯ - ЧЕРНЫЙ ЯЩИК ИЛИ ХОРОШЕЕ ПОДСПОРЬЕ?

Примеры подобных решений: Bruker – ToxScreener, PesticideScreener. Thermo – ToxFinder, Screen ID (HRAM) – реализован на основе Focus



**БЛАГОДАРЮ ЗА ВНИМАНИЕ!**

