



УДК 577.115.3:543.31

АНАЛИЗ ЖИРНЫХ КИСЛОТ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ
ДИССОЦИАТИВНОГО ЗАХВАТА ЭЛЕКТРОНОВЕлькин Ю. Н., Воинов В. Г., Высоцкий М. В.*,
Светашев В. И.*Тихоокеанский институт биоорганической химии;
* Институт биологии моря, ДВНЦ Академии наук СССР, Владивосток

Масс-спектрометрия диссоциативного захвата электронов из направленного пучка (предел детектирования по пентафторбензильному эфиру стеариновой кислоты $1 \cdot 10^{-9}$ г) применена для анализа жирнокислотного состава моллюска *Scapharca broughtoni* и результаты сопоставлены с данными ГЖХ.

В масс-спектрометрии для образования отрицательно заряженных ионов используется ряд методов, из которых наиболее часто применяется диссоциативный захват электронов (ДЗЭ) исследуемым веществом [1]. Масс-спектрометры ДЗЭ обычно оборудуются двумя типами ионных источников. В источниках первого типа (А) созданы условия для образования роя тепловых электронов, которые захватываются ионизирующимся веществом [2]. В источниках второго типа (В) исследуемое вещество для ионизации захватывает электроны из направленного пучка [3].

Масс-спектрометры с источником типов А и Б используются для анализа жирных кислот в виде *n*-нитробензиловых и пентафторбензиловых (Pfb) эфиров, характеризующихся высоким электронным сродством [4–8]. Однако пределы обнаружения жирных кислот и простагландинов на приборах с источниками типа А достигают величин порядка 10^{-10} – 10^{-12} [6–8] и даже $3 \cdot 10^{-14}$ г [2] при вводе пробы из газового хроматогра-

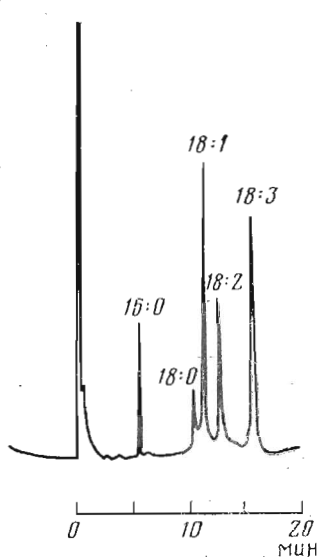


Рис. 1

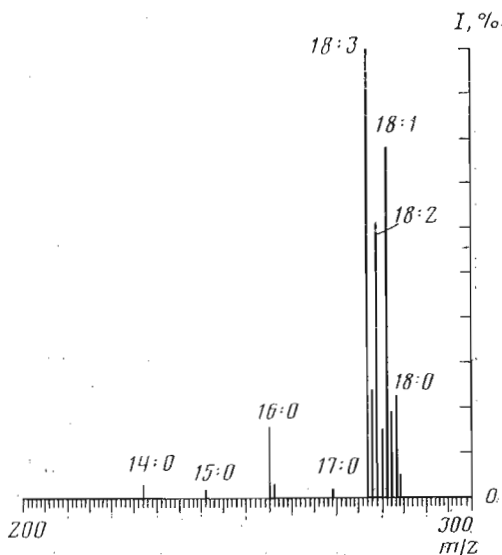


Рис. 2

Рис. 1. Хроматограмма смеси метиловых эфиров жирных кислот льняного масла (условия такие же, как в таблице)

Рис. 2. Масс-спектр ДЗЭ Pfb-эфиров жирных кислот льняного масла (температура испарителя 170°C)

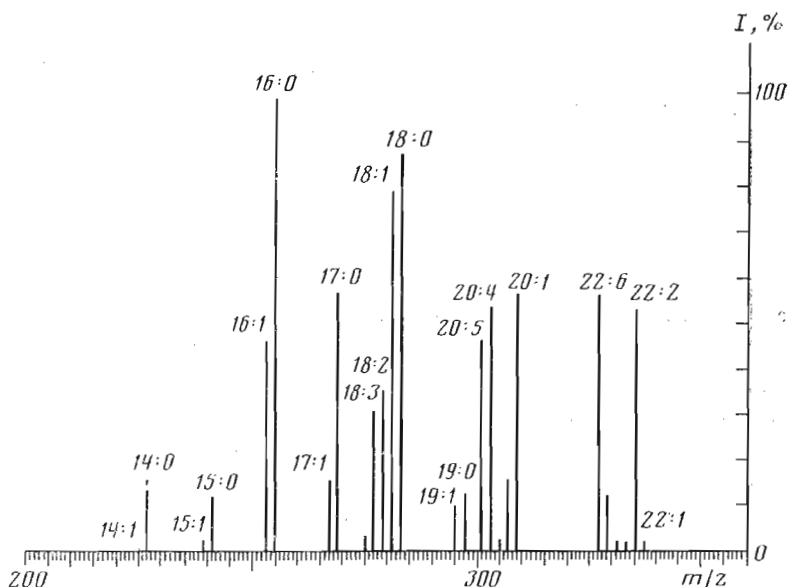


Рис. 3. Масс-спектр ДЗЭ Pfb-эфиров жирных кислот общих липидов моллюска *S. broughtoni* (температура испарителя 175°С, изотопные пики не приведены)

фа и 10^{-8} г при непосредственном вводе в ионный источник [5], тогда как на приборах с источниками типа Б он не превышает 10^{-6} г [4].

С целью проверки таких расхождений в пределах обнаружения эфиров жирных кислот на приборах с источниками типов А и Б были проведены эксперименты, аналогичные выполненным в работе [4]. Все измерения были сделаны на специально приспособленном к работе в условиях ДЗЭ масс-спектрометре с электронным ударом. Для определения предела обнаружения через систему прямого ввода пробы при 150°С в ионный источник испаряли Pfb-эфир стеариновой кислоты и записывали осциллограмму тока ионов RCOO^- (m/z 283). Эксперимент на $5 \cdot 10^{-9}$ г образца был повторен четырежды. Максимальное отклонение следа гальванометра в этих опытах в 10 раз превышало уровень шума. Для нормальной регистрации сигнала достаточно его двукратное превышение над шумом. Все это позволяет с должным основанием считать количество $1 \cdot 10^{-9}$ г Pfb-эфира стеариновой кислоты достаточным для определения методом ДЗЭ с применением источников типа Б, используя систему прямого ввода.

Для оценки возможности анализа смесей жирных кислот масс-спектрометрией ДЗЭ была выбрана смесь кислот льняного масла — широко применяемого стандарта ГЖХ (на рис. 1 представлена хроматограмма смеси их метиловых эфиров). Масло подвергли щелочному гидролизу и полученные жирные кислоты превратили в Pfb-эфиры. Растворенные эфиры перенесли в испаритель и струей инертного газа отогнали растворитель. Испаритель ввели в ионный источник и, повышая его температуру от 100 до 180°С, записали ряд масс-спектров. На рис. 2, например, приведен масс-спектр, полученный при температуре испарителя 170°С. В этом масс-спектре значения массовых чисел (m/z) ионов RCOO^- характеризуют число атомов углерода и двойных связей в молекуле исследуемой жирной кислоты, а интенсивности соответствующих им пиков отражают содержание Pfb-эфиров в газовой фазе при температуре регистрации масс-спектра. Состав газовой фазы этой многокомпонентной смеси непрерывно меняется в процессе испарения Pfb-эфиров из системы прямого ввода пробы, и выполнить количественный анализ таким способом не представляется возможным без использования ЭВМ [9]. Однако в таком упрощенном варианте метод можно использовать для качественной оценки состава смесей жирных кислот. Такая смесь была получена в результате гидролиза липидов моллюска *Scapharca broughtoni*. Часть смеси была переведена в смесь Pfb-эфиров

Жиринокислотный состав общих липидов моллюска *S. broughtoni*
по данным ГЖХ метиловых эфиров жирных кислот
 Условия: колонка стеклянная 5 м, d 3 см, 3% Карбовакс 20 М,
 температура разделения 215° С, ток гелия 40 мл/мин

Кислота	14 : 0	15 : 0	16 : 0	16 : 1	16 : 2	17 : 0	18 : 0	18 : 1	18 : 2	18 : 3
Содержание, %	0,4	0,2	10,6	1,8	2,0	3,0	10,5	8,1	2,5	2,4
Кислота	18 : 4	20 : 1	20 : 2	20 : 3	20 : 4	20 : 5	22 : 2	22 : 3	22 : 4	22 : 5
Содержание, %	0,2	10,0	0,2	0,1	6,7	5,7	20,2	0,7	1,3	2,8

и анализировалась масс-спектрометрически методом ДЗЭ (рис. 3). Другую ее часть превратили в метиловые эфиры, которые анализировались методом ГЖХ (таблица). Из сравнения этих данных видно, что масс-спектр ДЗЭ позволяет обнаружить кислоты (17 : 1; 19 : 0; 19 : 1 и т. д.), присутствующие в минорных количествах, и примерно оценить компонентный состав смеси жирных кислот.

ЛИТЕРАТУРА

1. Budzikiewicz H. *Angew. Chem.*, 1981, v. 93, p. 635-649.
2. Hunt D. F., Crow F. W. *Anal. Chem.*, 1978, v. 50, № 13, p. 1781-1784.
3. Хоосенко В. И. Масс-спектрометрия отрицательных ионов в органической химии. М.: Наука, 1981.
4. Chan C. L., Brown C. L. *Biomed. Mass Spectr.*, 1978, v. 5, № 6, p. 380-381.
5. Hirata Y., Takeuchi T., Matsumoto K. *Anal. Chem.*, 1978, v. 50, № 13, p. 1943-1944.
6. Min B. N., Pao J., Garland W. A., de Silva J. A. F., Parsonnet M. J. *Chromatogr.*, 1980, v. 183, № 4, p. 411-419.
7. Waddell K. A., Blair I. A., Wellby J. *Biomed. Mass Spectr.*, 1983, v. 10, № 2, p. 83-88.
8. Strife R. J., Murphy R. C. *J. Chromatogr.*, 1984, v. 305, № 1, p. 3-12.
9. Schwarzenbach R. P., Fisher N. S. *J. Lipid Res.*, 1978, v. 19, № 1, p. 12-17.

Поступила в редакцию
 11.VII.1984
 После доработки
 5.XI.1984

DETECTION OF FATTY ACIDS BY DISSOCIATIVE ELECTRON-CAPTURE MASS-SPECTROMETRY

ELKIN Yu. N., VOINOV V. G., VYSOTSKY M. V.*, SVETASHEV V. I.*

*Pacific Institute of Bioorganic Chemistry; *Institute of Marine Biology,
 Far East Science Center, Academy of Sciences of the USSR, Vladivostok*

A nanogram of pentafluorobenzyl stearate has been estimated as a detection limit of the dissociative electron-capture mass spectrometry with electron beam and direct probe insertion. The results of determining fatty acids from the mollusc *Scapharca broughtoni* are given in comparison with GLC data.