



РИА СТАНДАРТЫ
И КАЧЕСТВО

www.ria-stk.ru/mi

МИР измерений

11
2013

САМЫЕ ПЕРЕДОВЫЕ РЕШЕНИЯ В ОБЛАСТИ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Самые наукоемкие и технологичные достижения в области масс-спектрометрии, адаптированные под любые аналитические задачи и эксплуатационные требования заказчика.

ВЭЖХ-МС · ГХ-МС · ИСП-МС · КЭ-МС

The Measure of Confidence



Считайте данный код своим
мобильным устройством,
чтобы перейти на страницу
специальных предложений
от Agilent.



Agilent Technologies



ISSN 1813-8667



9 771813 866008 >

Тема номера:
Масс-спектрометрия



3Q — тандемный масс-спектрометр нового поколения

Серия тандемных квадрупольных масс-спектрометров 3Q разработана специально для современных аналитических лабораторий, выполняющих серийные анализы на самом высоком уровне требований.

- Чувствительность на уровне фемтограмм позволяет максимально упростить и минимизировать пробоподготовку
- Возможность одновременно подключать две ВЭЖХ-системы, работающие независимо, позволяет повысить пропускную способность лаборатории без приобретения второго масс-спектрометра
- Круглосуточная работа в режиме 24/7 без остановки прибора на обслуживание
- Возможность анализировать несколько тысяч образцов без чистки источника
- Патентованный прогреваемый источник ионов HSID значительно повышает устойчивость системы к загрязнениям – можно анализировать самые «грязные» образцы с минимальной пробоподготовкой
- Одновременная работа с двумя независимыми зондами ионизации в любой комбинации – ESI/ESI, ESI/APCI, APCI/APCI, а также с разными полярностями
- Время переключения полярностей 20 мс
- Динамический диапазон детектора до 10^7 имп./с
- Номер в госреестре СИ 52093-12

16+

Ежемесячный
метрологический
научно-технический
журнал

Основан в марте 2001 г.

Учредители



ООО "РИА "Стандарты
и качество"

Общероссийская
общественная организация
"Всероссийская
организация качества"

Генеральный директор
Н.Г. Томсон

Редакционный совет
Ю.В. Тарбеев, председатель
Ю.С. Васильев
М.В. Балаханов
И.Ф. Шишкин
Н.П. Муравская
Н.Н. Новиков
О.А. Сперанский
Н.Г. Томсон
В.П. Иванов

Тел.: (495) 771 6652,
988 8434
Факс: (495) 771 6653
E-mail: mi@mirq.ru
mi.55@mail.ru

Свидетельство о регистрации
ПИ № ФС 77-33231 от 26.09.2008

При перепечатке материалов
ссылка на журнал и его электронную
версию обязательна

Редакция не несёт ответственность
за содержание рекламы

Подписные индексы:
каталог агентства
"Роспечать" – 80407,
объединённый каталог – 39445

Подписано в печать 25.10.2013.
Бумага мелованная матовая 60×90/8.
Печать офсетная. Усл. п. л. 8.
Тираж 1000. Свободная цена.
Средняя аудитория одного экземпляра 3,7.
Заказ 139499

Отпечатано в типографии "Вива-Стар".
107023, Москва,
ул. Электровзводская, д. 20



ММЮ ИЗМЕРЕНИЙ

11 (153) 2013

ТЕМА НОМЕРА: **МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ**

<i>А.Т. Лебедев</i> Современная масс-спектрометрия в России и в мире	3
<i>А.А. Похунков, С.А. Похунков, Г.Ф. Тулинов</i> Радиочастотная масс-спектрометрия в исследованиях состава верхней атмосферы	10
<i>Э.Д. Вирюс, Б.П. Лузянин, А.А. Кубатиев</i> Масс-спектрометрия в допинговом контроле	19
<i>Р.С. Герасимов</i> Инструментальный предел обнаружения: оценка чувствительности метода ГХ/МС	22
ОБ УТВЕРЖДЕНИИ ТИПОВ СРЕДСТВ ИЗМЕРЕНИЙ	25
ТЕОРИЯ. ЭКСПЕРИМЕНТ. ПРАКТИКА	
<i>Э.И. Цветков</i> Идентификация объектов и отношений (обобщённые измерения)	34
<i>И.А. Николаева</i> Измерение интенсивности ценностных переживаний в психологии	40
ДАТЧИКИ И СИСТЕМЫ МОНИТОРИНГА	
<i>Ф.А. Егоров, А.П. Неугодинов, В.А. Быковский, С.П. Шерстюк</i> Мониторинг инженерных конструкций на примере оценки последствий воздействия челябинского метеорита	46
КОНФЕРЕНЦИИ. ВЫСТАВКИ. СОБЫТИЯ	
<i>С.В. Новиков</i> Премия инноваций Сколково	53
<i>Е.В. Осинцева</i> Стандартные образцы в измерениях и технологиях	57
ВЕЛИКОЕ ПРОШЛОЕ	
<i>В.В. Сергеев</i> Классик операционализма	58
DESIDERATA	62



В СЛЕДУЮЩЕМ НОМЕРЕ:
АТОМНАЯ ОТРАСЛЬ

Реклама в номере:

ЗАО "Алгоритм-Акустика" – 4-я с. обложки •
ЗАО "НПЦентр" – 30 •
ООО "Вэстстрой Экспо" – 45 •
ООО "СокТрейд Ко" – 2-я с. обложки •
ООО "Компания Эйком" – 3-я с. обложки •
ООО "Социальные проекты" – 52 •
Agilent Technologies – 1-я с. обложки •

РИА "Стандарты и качество" – 23, 24, 33, 64

Подписка

принимается во всех отделениях связи

80407 каталог агентства "Роспечать"

39445 объединённый каталог

10968 каталог МАП "Почта России"



ММЮ Измерений

MEASUREMENTS WORLD

11 (153) 2013

MAIN FEATURE: MASS SPECTROMETRY

A.T. Lebedev

Current Mass Spectrometry in Russia and in the world..... 3

A.A. Pokhunkov, S.A. Pokhunkov, G.F. Tulinov

Radio-Frequency Mass Spectrometry for Investigation of Upper Air Composition..... 10

E.D. Viryus, B.P. Luzianin, A.A. Kubatiev

Mass Spectrometry in Doping Control..... 19

R.S. Gerasimov

Instrumental Detection Threshold: Assessing the Sensitivity of GC-MS Technique..... 22

APPROVING TYPES OF MEASURING INSTRUMENTS..... 25

THEORY. EXPERIMENT. PRACTICE

E.I. Tsvetkov

Identification of Objects and Relationships (Consolidated Measurements)..... 34

I.A. Nikolayeva

Psychological Measurement of the Intensity of Value-Conscious Emotional Stresses..... 40

SENSORS AND MONITORING SYSTEMS

F.A. Yegorov, A.P. Neugodnikov, V.A. Bykovsky, S.P. Sherstyuk

Monitoring of Engineering Structures as Exemplified by Evaluation of Consequences of the Chelyabinsk Meteorite Impact..... 46

CONFERENCES. EXHIBITIONS. EVENTS

S.V. Novikov

Skolkovo Innovation Awards..... 53

Ye.V. Osintseva

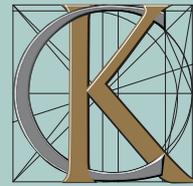
Reference Materials in Measurements and Technologies..... 57

GREAT PAST

V.V. Sergeev

Author of Operationalism..... 58

DESIDERATA..... 62



РИА СТАНДАРТЫ
И КАЧЕСТВО

Издатель

ООО "РИА "Стандарты
и качество"

Редакция

Главный редактор
С.В. Новиков

Заместитель главного
редактора
А.Я. Стефанова

Ответственный секретарь
Е.Д. Куничева

Редактор
Е.А. Ремнева

Вёрстка

А.М. Федотов

Отдел маркетинга и рекламы

Директор
А.И. Анискин
(495) 988 06 89

Заместитель директора
А.И. Колесников

Менеджеры
Г.Л. Смирнова
Т.С. Багратян

Тел. (495) 771 66 52
Факс (495) 771 66 53
E-mail: reklama@mirq.ru
www.ria-stk.ru

Подписка

Директор
Н.В. Кунафеева
Тел.: (495) 771 6652

Менеджер по работе
с клиентами
Ю.С. Шапкина
Тел.: (495) 258 8436
Факс: (495) 771 8437
E-mail: podpiska@mirq.ru

Интернет-магазин

www.ria-stk.ru

Адрес редакции

115280, Москва
ул. Мастеркова, д. 4
"РИА "Стандарты и качество"

DUNS номер международной
системы идентификации
бизнесов D&B: 354699405

▶ IN THE NEXT ISSUE:
NUCLEAR SECTOR

Subscribe
"Mir Izmereniy" (Measurements World)

In Russia, CIS, Baltic states
"Rospechat" Agency
www.rosp.ru

In other countries
"MK-Periodica" agency
www.periodicals.ru

Современная масс-спектрометрия в России и в мире

А.Т. Лебедев,

доктор химических наук

*Химический факультет МГУ
им. М.В. Ломоносова, Москва*

Не существует единого мнения, какой год считать годом рождения масс-спектрометрии. Можно говорить о 1901 г., когда немецкий физик В. Кауфман создал первый прототип параболического масс-спектрографа для изучения “катодных лучей”, или о других датах начала XX века. Как бы там ни было, именно в 2013 г. на 61-й Конференции Американского масс-спектрометрического общества была проведена историческая секция, посвящённая 100-летию метода. Точкой отсчёта решили считать статью Дж. Дж. Томсона о разделении изотопов неона [1].

Исходно будучи методом физических исследований, масс-спектрометрия после Второй мировой войны оказалась востребованной химиками, а сейчас это один из основных инструментальных методов решения и биологических, и медицинских задач. Трудно назвать раздел знаний, в котором бы не использовалась сегодня масс-спектрометрия. Наиболее эффективно она применяется в разных областях физики, биофизики, и особенно химии, от неорганической до биоорганической, био- (протеоми-

ка и др.), гео-, нефте- и медицинской химии (фармакология, токсикология, допинг-контроль). Нельзя переоценить успехи масс-спектрометрии в решении многих практических задач: в клинической медицине, пищевой промышленности, геологии, космических исследованиях, криминалистике и арбитражных вопросах, охране окружающей среды, гигиене и санитарии, археологии, в области контроля промышленных процессов, обороноспособности, промышленного разделения и исследования радиоактивных изотопов, в антитеррористической деятельности и др. На сегодняшний день масс-спектрометрия – это самый информативный, самый быстрый, самый чувствительный и селективный метод инструментального анализа химических и биологических соединений.

Современная масс-спектрометрия позволяет работать с соединениями любой сложности (от изотопов элементов до ДНК), причём как с индивидуальными веществами, так и со сложнейшими смесями, насчитывающими сотни и тысячи самых разнообразных компонентов. Метод позволяет определять молекулярную массу соединения (зарегистрированный на сегодня рекорд величины измеренной молекулярной массы составляет 110 млн Да [2]), а также его элементный состав. Информация о структуре веществ доступна благодаря набору осколочных ионов, образующихся при распаде исходных молекул после их ионизации. Современные компьютерные библиотеки содержат более полумиллиона масс-

спектров, что существенно облегчает идентификацию соединений. Можно сказать, что отсутствие для какого-либо соединения методики аналитического контроля с помощью масс-спектрометрии означает, что это вещество до сих пор просто не интересовало масс-спектрометристов. Масс-спектрометрия обладает феноменальной чувствительностью с рекордами на уровне 10^{-18} г, 10^{-22} молей, т.е. речь идёт о нескольких сотнях молекул анализируемого соединения в пробе [3]. Масс-спектрометрия обеспечивает высочайшую скорость анализа. Например, методы масс-спектрометрии в нормальных условиях позволяют в течение минуты определить ультраследовые количества взрывчатых или наркотических веществ в любой матрице.

Метод масс-спектрометрии стал доминирующим в экологических исследованиях. Практически решённым можно считать вопрос определения химических элементов в пробах воды и воздуха. Метод индуктивно связанной плазмы с масс-спектрометрическим окончанием позволяет теперь определять 72 химических элемента в течение нескольких секунд, а диапазон линейности достиг 12 порядков, что даёт возможность одновременно получать информацию и о макрокомпонентах, и об ультраследовых уровнях микроэлементов, причём пределы обнаружения значительно превосходят требуемые для детектирования безопасных уровней.

Методы ГХ/МС (хромато-масс-спектрометрия) и ВЭЖХ/МС (высокоэффективная жидкостная хрома-

Ключевые слова: химическое соединение; молекулярная масса; масс-спектрометрия; методы; чувствительность

тография/масс-спектрометрия) способны идентифицировать и количественно определять до нескольких сотен индивидуальных экотоксикантов без предварительного разделения. Помимо целевого определения существует возможность детектировать и идентифицировать заранее не выбранные соединения, принадлежащие самым разнообразным классам. Этот метод нецелевого анализа очень важен как для фундаментальных научных исследований, так и для практических приложений [4, 5]. Метод тандемной газовой хроматографии/масс-спектрометрии (ГХ×ГХ/МС) дал возможность анализировать без какого-либо предварительного разделения сложнейшие смеси органических соединений, насчитывающие тысячи компонентов [5]. Его можно эффективно использовать и для проведения анализа типа “отпечатков пальцев”. При этом результаты понятны не только профессиональным масс-спектрометристам.

В частности, на рис. 1 изображена ГХ×ГХ/МС-хроматограмма, полученная в результате анализа образца лёгкого дизеля в воде до и после обработки гипохлоритом натрия [6]. Необходимо было установить, какие типы углеводородов подвержены трансформации в хлорпроизводные в процессе обеззараживания питьевой воды. В результате проведённого эксперимента были идентифицированы 2600 индивидуальных соединений. Результат, проиллюстрированный рис. 1, понятен не только масс-спектрометристам. Так, при сравнении двух графиков (см. рис. 1, а, б) отчётливо видно, что насыщенные алкены и нафтены при водном хлорировании не претерпевают каких-либо изменений в качественном и количественном составе. Около 50% более реакционноспособных алкилбензолов трансформируются в соответствующие хлорпроизводные. На-

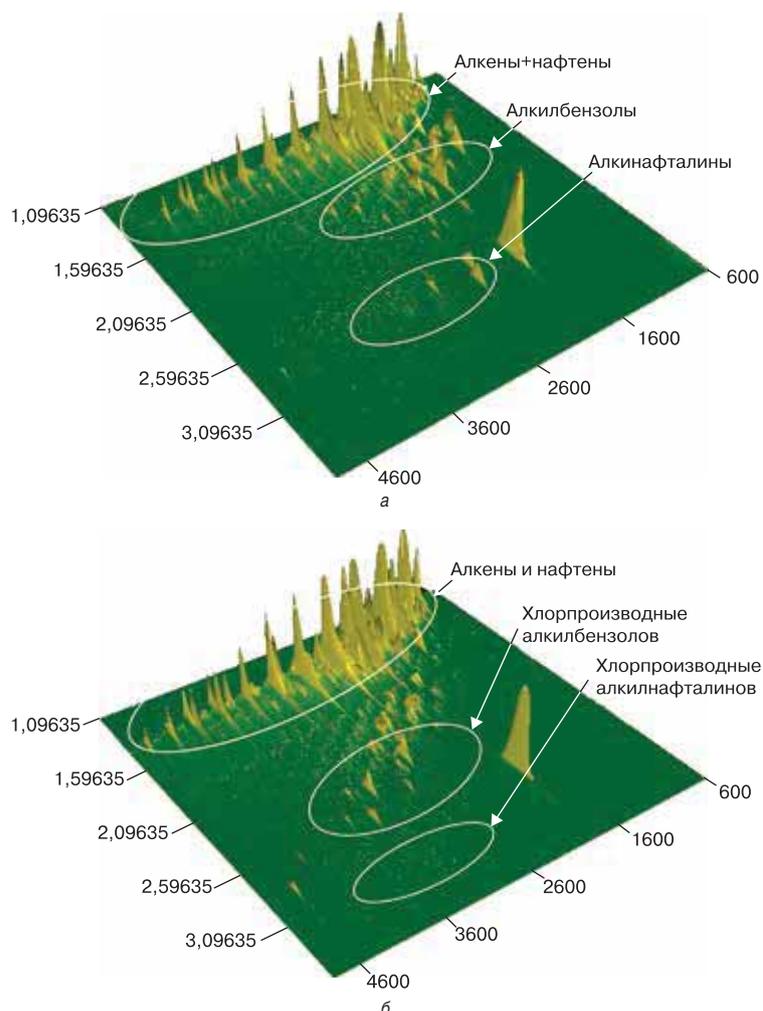


Рис. 1
Двумерная хроматограмма по полному ионному току (ПИТ) лёгкого дизеля до (а) и после (б) хлорирования в водном растворе гипохлорита натрия [6]

иболее реакционноспособные алкилнафталины полностью исчезают, превращаясь в многочисленные хлорпроизводные с 1...4 атомами хлора в молекуле.

С развитием техники появилась возможность активнее использовать методы тандемной масс-спектрометрии и масс-спектрометрии высокого разрешения. Например, исходя из экологических требований, стандартные методики во всём мире опираются на масс-спектрометрию низкого разрешения. Однако с увеличением разрешающей способности

можно легко избежать возможных ошибок. В частности, даже столь простая матрица, как снег, содержит огромное число органических соединений. На рис. 2 представлен узкий сегмент масс-спектра пробы талого снега, включающий только пики ионов с номинальной массой 252 Да [7]. Именно эта масса используется для детектирования и количественного определения столь значимого экотоксиканта, каким является бенз[а]пирен. Одиннадцать пиков (см. рис. 2) означают присутствие в образце компонентов одиннадцати

элементных составов с одинаковой целочисленной массой. Если учесть, что каждому элементному составу может соответствовать несколько изомерных соединений, в данном образце может присутствовать около 100 соединений, которые потенциально способны помешать количественному определению бенз[а]пирена. Если хоть одно из этих соединений имеет близкое время удерживания, аналитик получает ложноположительный результат. При этом чем сложнее матрица, тем больше вероятность наложения на целевой пик пиков других компонентов. При работе с точной массой (в данном случае 252,093 Да) эта проблема успешно решается [7]. Кроме того, уменьшение фона на масс-хроматограмме с высоким разрешением позволяет увеличить отношение сигнал/шум, приводя к улучшению предела обнаружения и повышению надёжности определения.

Новые методы обработки спектров позволили создать методы быстрой хромато-масс-спектрометрии [5] с определением, например, 200 приоритетных загрязняющих веществ за 10...15 мин. Чувствительность метода достигла атто- и зептомолей. В рекордных случаях спектры регистрируются при наличии нескольких сотен молекул аналита, т.е., если принять во внимание число Авогадро, масс-спектрометрия приблизилась к абсолютному пределу чувствительности любого аналитического метода [3].

Велением времени явилась разработка методов анализа с минимальной пробоподготовкой [5]. За последние 10 лет создано несколько десятков методов масс-спектрометрии в нормальных условиях (*англ. ambient mass spectrometry*). Метод десорбционной электроспрейной ионизации (ДЭСИ, *англ. DESI*) позволяет создавать переносные приборы с возможностью надёжного опреде-

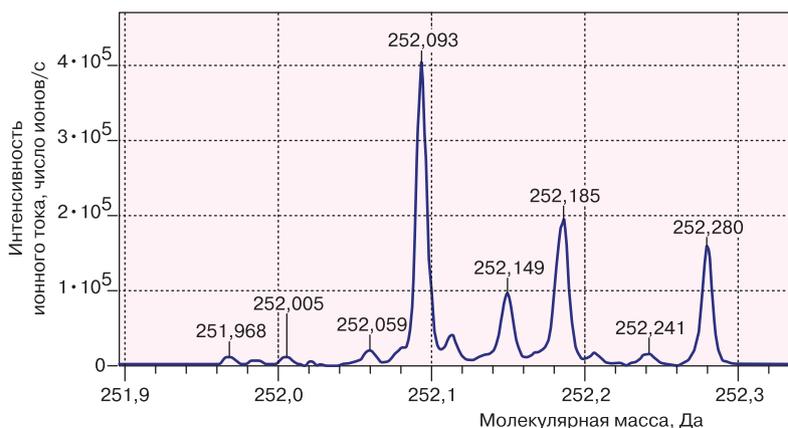


Рис. 2 Интегральный масс-спектр образца снега в узком диапазоне целочисленной массы 252 Да [7]

ления не только простых органических соединений, но и сложных биополимеров, а также целых микроорганизмов. Аналогичные задачи решает метод прямого анализа в реальном времени (*англ. DART*). Благодаря этим методам действенные антитеррористические меры с применением масс-спектрометров стали реальностью. К настоящему времени описано около 70 подобных аналитических спрей-методов распыления заряженных частиц с листа бумаги или растения. В последнем случае (рис. 3) лист растения зажимается клеммой, на которую подаётся напряжение [8]. Капля растворителя в этих условиях вызывает движение ионов к острому концу листа, где ионы переходят в газовую фазу и попадают в атмосферный ввод масс-спектрометра. Если анализу подвергается сочный фрукт или овощ, до-

бавление растворителя может вообще не понадобиться. Однако следует помнить, что используя различные растворители, можно проводить определение разных типов соединений (от эндогенных до пестицидов).

На рис. 4 представлен процесс десорбции химических соединений с пальца человека методом низкотемпературной плазмы с моментальным масс-спектрометрическим анализом [9]. Этот метод масс-спектрометрии рассчитан на применение в нормальных условиях и перспективен с точки зрения разработки миниатюрных масс-спектрометров. В области миниатюризации масс-спектрометров достигнут значительный прогресс: созданы мощные приборы весом несколько килограммов, способные выполнять измерения в полевых условиях [4, 5]. Ставится вопрос о превращении масс-

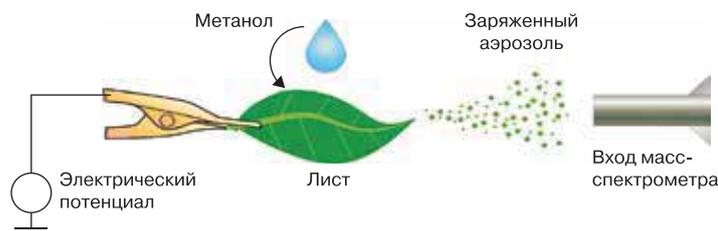


Рис. 3 Спрей-метод распыления с листа [8]