



А. Т. Лебедев

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ
ДЛЯ АНАЛИЗА ОБЪЕКТОВ
ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ



ТЕХНОСФЕРА

Содержание

Список авторов.....	18
Список переводчиков.....	21
Предисловие к русскому изданию.....	22
Введение.....	23
Литература.....	28
Глава 1. Основные принципы масс-спектрометрии.....	29
1.1. Базовые аспекты.....	29
1.2. Ввод образца.....	32
1.3. Ионизация.....	33
1.3.1. Электронная ионизация.....	34
1.3.2. Химическая ионизация.....	35
1.3.3. Полевая ионизация.....	36
1.3.4. Ионизация электрораспылением.....	38
1.3.5. Химическая ионизация и фотоионизация при атмосферном давлении.....	39
1.3.6. Матрично-активированная лазерная десорбция/ионизация.....	40
1.4. Масс-анализаторы.....	40
1.4.1. Секторные приборы.....	40
1.4.2. Квадрупольные приборы.....	44
1.4.3. Ионные ловушки.....	46
1.4.4. Времяпролетные масс-спектрометры.....	46
1.4.5. Масс-спектрометрия ионного циклотронного резонанса с преобразованием Фурье.....	47
1.4.6. Орбитальные ловушки.....	48
1.5. Детектирование ионов.....	49
Литература.....	49
Глава 2. Газовая хроматография/масс-спектрометрия — «рабочая лошадка» для анализа объектов окружающей среды.....	52
2.1. Общие вопросы.....	52
2.2. Типы хроматограмм с регистрацией ионного тока.....	53
2.3. Скорость сбора данных.....	63
2.4. Какие соединения можно анализировать методом ГХ/МС.....	65
2.5. Количественный анализ.....	69
2.6. Выводы.....	73
Литература.....	73
Глава 3. Жидкостная хроматография/масс-спектрометрия — оптимальный метод качественного и количественного анализа загрязнений окружающей среды.....	74
3.1. Введение.....	74
3.2. Методы и оборудование для мониторинга окружающей среды.....	75
3.2.1. Почему для мониторинга окружающей среды используется жидкостная хроматография?.....	75

3.2.2. Почему ЖХ/МС (жидкостная хроматография с масс-спектрометрическим детектором) используется для мониторинга окружающей среды ?	76
3.3. Соединение ЖХ с масс-спектрометром: проблемы и их решение	77
3.4. Ионизация при атмосферном давлении	79
3.5. Типы масс-спектрометров и их возможности для анализа образцов из объектов окружающей среды	82
3.5.1. Приборы с низким разрешением	82
3.5.2. Приборы с высоким разрешением	85
3.6. Анализ образцов	86
3.7. Наиболее распространенные приложения	87
3.8. Подтверждающий анализ	87
3.9. Целевые подходы с использованием тандемной квадрупольной масс-спектрометрии	89
3.10. Скрининговые и исследовательские методы с использованием масс-спектрометров типа QTOF	95
3.11. Почему приборы типа QTOF используются для экологического контроля?	95
3.12. Исследовательская работа по изучению продуктов трансформации	99
3.13. Ближайшие и долговременные перспективы	100
Литература	101

Глава 4. Применение тандемной масс-спектрометрии для анализа загрязнений окружающей среды

4.1. Введение	103
4.2. Тандемные масс-спектрометры	104
4.2.1. Масс-спектрометрия высокого разрешения	104
4.2.2. Тройные квадрупольные	105
4.2.3. Ионные ловушки	106
4.2.4. Времяпролетная масс-спектрометрия (ВПМС)	108
4.2.5. Линейные ионные ловушки	108
4.2.6. Орбитрэп	110
4.3. Приложения МС/МС к экологическому мониторингу	110
4.3.1. Новые загрязняющие вещества	113
4.3.2. Лекарственные препараты	115
4.3.3. Пестициды и гербициды	115
4.3.4. Аддукты ДНК и маркеры оксидативного стресса	118
4.3.5. Поверхностно-активные вещества и красители	120
4.3.6. Озон	120
4.4. Заключение	121
4.5. Замечание	122
Литература	122

Глава 5. Использование специализированного программного обеспечения и библиотек масс-спектров в анализе объектов окружающей среды

5.1. Введение	128
5.2. Базы данных масс-спектров и программы библиотечного поиска	132
5.3. Развитие баз данных масс-спектров	133
5.4. Базы данных масс-спектров	135

5.5. Другие базы данных масс-спектров	137
5.6. Выбор диапазона сканирования в случае проведения поиска по базам данных масс-спектров	139
5.7. Программное обеспечение, используемое для проведения поиска по базам данных масс-спектров	140
5.8. Пример проведения правильной идентификации с помощью программного обеспечения Agilent ChemStation	142
5.9. Пример проведения правильной идентификации с помощью программного обеспечения NIST MS Search	148
5.10. Какой алгоритм библиотечного поиска является наилучшим?	152
5.11. Интерпретатор масс-спектров NIST	152
5.12. Использование базы данных масс-спектров ИЭ NIST при проведении анализа методом высокоэффективной жидкостной хроматографии /масс-спектрометрии	153
5.13. База данных индексов удерживания NIST	156
5.14. Программа для автоматического поиска компонентов и выделения чистых масс-спектров AMDIS	158
5.15. Определение точных значений m/z	162
5.16. Дополнительное программное обеспечение, представляющее интерес для масс-спектрометристов, работающих в области анализа объектов окружающей среды	164
5.17. Заключение	168
Литература	168
Глава 6. Передовые методы на основе ГХ/МС	170
6.1. Режим быстрой ГХ/МС	170
6.1.1. Оптимизация газохроматографической составляющей в условиях быстрой ГХ/МС	171
6.1.2. Вклад масс-спектрометрической составляющей при использовании техники быстрой ГХ/МС	176
6.2. ГХ/МС с интерфейсом ультразвуковых молекулярных пучков	179
6.3. Двумерная газовая хроматография — масс-спектрометрия ГХ × ГХ/МС	188
6.3.1. Принцип метода	188
6.3.2. Преимущества метода ГХ × ГХ/МС	191
6.4. Заключение	196
Литература	196
Глава 7. Масс-спектрометрия в нормальных условиях (Ambient Mass Spectrometry) — анализ объектов окружающей среды без пробоподготовки	198
7.1. Введение	198
7.2. Наиболее часто используемые методы масс-спектрометрии в нормальных условиях	200
7.2.1. Десорбционная электрораспылительная ионизация (ДЭРИ, DESI) и ионизация спреем с бумаги (paper spray ionization, PSI)	200
7.2.2. Прямой анализ в режиме реального времени (ПАРВ, DART)	202
7.2.3. Атмосферный зонд для анализа твердых образцов (ASAP)	203
7.2.4. Экстракционная электрораспылительная ионизация (ЭЭРИ, EESI)	204

7.2.5. Низкотемпературная плазма (LTP)	205
7.2.6. Ионизация акустическим распылением в нормальных условиях — easy ambient sonic-spray ionization (EASI) и ионизация акустическим распылением в нормальных условиях с использованием эффекта Вентури (Venturi easy ambient sonic-spray ionization, V-EASI)	206
7.3. Применения в анализе объектов окружающей среды	208
7.4. Заключение	215
Литература	216
Глава 8. Масс-спектрометрия десорбционной электрораспылительной ионизации	223
8.1. Введение	223
8.2. Экспериментальные установки и условия	224
8.3. Реакционная десорбция	227
8.4. Масс-спектрометрическое изображение поверхности с помощью ДЭРИ	229
8.5. Количественные измерения	230
8.6. Анализ воды	232
8.7. Анализ аэрозолей	234
8.8. Прямой анализ	238
Литература	239
Глава 9. Миниатюрные масс-спектрометры для анализа объектов окружающей среды	242
9.1. Введение	242
9.2. Основы конструкции приборов	244
9.2.1. Методы ввода проб	244
9.2.2. Методы ионизации	249
9.2.3. Масс-анализаторы	254
9.2.4. Вакуумные системы	260
9.2.5. Детекторы	261
9.3. Экологические приложения для миниатюрных масс-спектрометров	262
9.3.1. Подводная масс-спектрометрия для регистрации летучих органических соединений (ЛОС) и растворенных в воде газов	263
9.3.2. Мониторинг вулканических выбросов для контроля вулканической активности	267
9.3.3. Детектирование перфторированных соединений	270
9.3.4. Анализ углеводов	271
9.3.5. Детектирование пестицидов	273
9.3.6. Анализ полициклических ароматических углеводов	275
9.3.7. Детектирование примесей в продуктах питания	277
9.4. Заключение	278
Литература	279
Глава 10. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой в экологическом анализе	288
10.1. Введение	288
10.2. Основы метода	289
10.3. Преимущества и недостатки	290
10.3.1. Спектральные интерференции	291

10.3.2. Неспектральные интерференции (матричные эффекты).....	292
10.4. Практическое применение.....	293
10.4.1. Анализ воздуха.....	293
10.4.2. Анализ воды.....	293
10.4.3. Анализ твердых образцов.....	295
10.4.4. Установление формы нахождения элементов.....	296
10.4.5. Определение изотопного состава.....	297
10.4.6. Лазерный пробоотбор в ИСП-МС.....	299
10.4.7. Стандартные образцы.....	299
Литература.....	300
Глава 11. Роль масс-спектрометрии в исследовании летучих органических соединений	306
11.1. Летучие органические загрязняющие вещества.....	306
11.1.1. Происхождение летучих органических веществ и их влияние на окружающую среду.....	306
11.1.2. Воздействие ЛОС на здоровье человека.....	307
11.1.3. Экономический эффект биогенного загрязнения.....	308
11.2. Масс-спектрометрия летучих загрязняющих веществ.....	309
11.2.1. Протоколы пробоподготовки.....	310
11.2.2. Реакция переноса протона.....	312
11.2.3. Прямой анализ в режиме реального времени.....	314
11.3. Мониторинг летучих загрязняющих веществ в обычных условиях и при пожарах.....	315
11.3.1. Определение антропогенных загрязняющих веществ.....	315
11.3.2. Определение биогенных загрязняющих веществ в окружающей среде.....	317
11.3.3. Влияние температуры на определение биогенных соединений.....	320
11.3.4. Анализ загрязняющих веществ, выделяемых при пиролизе различных частей растений.....	323
11.4. Заключение и будущее направление работы.....	327
Благодарность.....	328
Литература.....	328
Глава 12. Идентификация и количественное определение токсикологически значимых побочных продуктов дезинфекции воды методами масс-спектрометрии	333
12.1. Введение.....	333
12.2. Аналитические методы идентификации и количественного определения ППД.....	339
12.2.1. Методы экстракции/концентрирования.....	339
12.2.2. Масс-спектрометрические методы детектирования.....	343
12.2.3. Методы дериватизации.....	349
12.3. Что нас ждет в будущем?.....	352
Благодарность.....	353
Литература.....	353
Глава 13. Новые типы приоритетных загрязняющих веществ в окружающей среде	360
13.1. Введение.....	360
13.2. Масс-спектрометрия и НПЗВ.....	363

13.2.1. Газовая хроматография/масс-спектрометрия	364
13.2.2. Жидкостная хроматография/масс-спектрометрия	364
13.3. Выводы	376
Литература	378
Глава 14. Анализ пестицидов в образцах объектов окружающей среды современными методами хроматомасс-спектрометрии	386
14.1. Введение	386
14.2. Анализ остаточных количеств пестицидов	388
14.3. ГХ/МС	391
14.4. ЖХ/МС	395
14.5. Тенденции	400
Благодарность	405
Литература	405
Глава 15. Определение стойких галогенсодержащих соединений: хлорированные дибензо-<i>p</i>-диоксины и дибензофураны	409
15.1. Введение	409
15.1.1. Хлорированные диоксины в окружающей среде	409
15.1.2. Стадии ультраследового анализа объектов окружающей среды	411
15.1.2. Почему нужна масс-спектрометрия?	412
15.2. Подготовка проб для определения ХДД/ХДФ на следовом уровне	413
15.2.1. Методы экстракции	413
15.2.2. Очистка экстрактов	414
15.2.3. Замечания по контролю качества	414
15.3. Количественный анализ и метод изотопного разбавления	417
15.3.1. Внутренняя и внешняя градуировка	417
15.3.2. Особенности масс-спектрометрии с изотопным разбавлением	418
15.3.3. Стандартные образцы и другие средства оценки эффективности	419
15.3.4. Воспроизводимость, точность и неопределенность	420
15.4. Газохроматографические методы	420
15.4.1. Основные положения газовой хроматографии	420
15.4.2. Колонки, используемые для определения ХДД/ХДФ	421
15.5. Масс-спектрометрические методы	422
15.5.1. Масс-спектрометрия и интегрированные ГХ/МС-системы	422
15.5.2. Магнитные секторные приборы	424
15.5.3. Тандемный масс-спектрометр	426
15.5.4. Масс-спектрометр сверхвысокого разрешения	427
15.5.5. Методы ионизации для определения ХДД/ХДФ	427
15.5.6. Мониторинг заданных ионов (МЗИ) и мониторинг заданных реакций (МЗР)	428
15.6. Полный набор аналитических методов для определения ХДД/ХДФ и других стойких галогенированных соединений	428
15.7. Будущее многокомпонентных методов	430
15.7.1. Времяпролетный масс-спектрометр высокого разрешения	430
15.7.2. Автоматизация методов	431
15.7.3. Ограничения анализа	433

Литература	434
Глава 16. Масс-спектрометрия атмосферных аэрозолей	438
16.1. Введение	438
16.2. Свойства аэрозолей и их воздействие на окружающую среду	438
16.3. Приборы и их применение	443
16.3.1. Анализ атмосферных газов	444
16.3.2. Основные режимы работы приборов при анализе атмосферных частиц	447
16.3.3. Времяпролетные приборы для анализа частиц, работающие в режиме онлайн	449
16.3.4. Применение масс-спектрометров для анализа одиночных частиц в исследованиях аэрозолей	452
16.3.5. Многоцелевые времяпролетные приборы для анализа частиц	460
16.3.6. Использование ионных ловушек для анализа одиночных частиц	463
16.3.7. Масс-спектрометры для анализа ансамблей частиц	466
16.4. Итоги и перспективы	470
Литература	471
Глава 17. Использование масс-спектрометрии для изучения взаимодействия ДНК с экотоксикантами	478
17.1. Введение	478
17.2. Источники ДНК для анализа ДНК-аддуктов	480
17.3. Подготовка образцов	481
17.4. Приборы для ВЭЖХ-ЭРИ/МС/МС-анализа ДНК-аддуктов	482
17.4.1. Валидация масс-спектрометрического метода	490
17.5. Примеры использования ВЭЖХ/МС/МС для анализа ДНК-аддуктов	491
17.5.1. Аддукты, образующиеся при воздействии ароматических аминов	491
17.5.2. Аддукты с нитрозаминами	492
17.5.3. Экзоциклические аддукты ДНК	494
17.5.4. Этанол/ацетальдегидные аддукты	494
17.5.5. Аддукты с полициклическими ароматическими углеводородами (ПАУ)	495
17.5.6. ДНК-аддукты с эпоксидами	497
17.6. Новые подходы к повышению чувствительности аналитических методов при анализе ДНК-аддуктов	498
17.6.1. Капиллярная ВЭЖХ/нанозлектроспрейная МС	499
17.6.2. МС-анализ с использованием ВЭЖХ-нанокколонок и ионизацией нанозлектроспреем	500
17.6.3. Очистка образцов в режиме онлайн	501
17.6.4. ЖХ/МС на микрочипах	504
17.7. Выводы	506
Благодарность	506
Литература	506
Глава 18. ИЦРФП-анализ сложных органических смесей. Петролеомика	515
18.1. Введение	515
18.2. МС-ИЦРФП	517

18.3. Разрешение по массе, разрешающая способность и точное измерение массы.....	521
18.4. Точная масса и дефект массы.....	524
18.5. Степень ненасыщенности (DBE) и Z-число.....	527
18.6. Масса в шкале Кендрика и дефект масс Кендрика.....	528
18.7. Визуализация данных: график масс Кендрика, диаграммы ван Кревелена, распределение гетероатомных классов соединений, график зависимости DBE от числа атомов углерода.....	530
18.7.1. График масс Кендрика.....	530
18.7.2. Диаграммы ван Кревелена.....	532
18.7.3. График распределения гетероатомных классов.....	533
18.7.4. График зависимости DBE от числа атомов углерода.....	534
18.8. Методы ионизации для МС-ИЦРФП-анализа сложных смесей.....	536
18.9. Применение МС-ИЦРФП для решения экологических задач.....	537
Литература.....	541
Глава 19. Применение масс-спектрометрии сверхвысокого разрешения с масс-анализатором ионного циклотронного резонанса с преобразованием Фурье для анализа природного органического вещества в объектах окружающей среды.....	547
19.1. Введение.....	547
19.1.1. Значение природного органического вещества и способы его анализа.....	547
19.1.2. Характеристики масс-спектров ПОВ и композиционное пространство.....	549
19.1.3. Визуализация данных сложных масс-спектров.....	551
19.1.4. Примеры анализа масс ПОВ.....	552
19.2. Материалы и методы.....	553
19.2.1. Масс-спектрометры ИЦР ПФ.....	553
19.2.2. Расчет масс для молекул, содержащих С, Н, N, O, S.....	553
19.3. Результаты и обсуждение.....	553
19.4. Заключение.....	563
Литература.....	563
Глава 20. Метод масс-спектрометрической визуализации (имиджинг).....	568
20.1. Введение.....	568
20.2. Микрозондирование и молекулярная визуализация.....	568
20.3. Визуализация пространственного распределения молекулярного состава.....	570
20.4. Влияние матрицы.....	573
20.5. Применение масс-спектрометрии вторичных ионов (МСВИ) в биоанализе.....	575
20.6. Качество изображения и аналитический предел обнаружения.....	576
20.7. МС-визуализация как метод качественного анализа.....	577
20.8. МС-визуализация как точный аналитический метод.....	578
20.9. Идентификация и характеристика.....	580
20.10. МС-имиджинг в исследованиях объектов окружающей среды.....	581
20.11. Перспективы.....	584
Литература.....	585
Глава 21. Масс-спектрометрия изотопных отношений.....	587
21.1. Введение.....	587

21.2. Величина δ	588
21.3. Причины вариаций распределения стабильных изотопов в природе.....	588
21.4. Масс-спектрометрия изотопных отношений в газах.....	590
21.4.1. Ионизация.....	591
21.4.2. Разделение по массам.....	592
21.4.3. Регистрация нескольких ионов.....	592
21.4.4. ^{17}O - и HD-коррекция.....	593
21.5. Оборудование для подготовки проб и интерфейсы.....	593
21.5.1. Изотопный масс-спектрометр непрерывного потока.....	593
21.5.2. Элементный анализатор (сжигание и высокотемпературная конверсия) — изотопный масс-спектрометр.....	595
21.5.3. ГХ/МСИО.....	595
21.5.4. ЖХ/МСИО.....	596
21.5.5. МСИО с многократными инъекциями через петлю.....	597
21.6. Некоторые приложения.....	597
21.6.1. Науки о Земле.....	597
21.6.2. Биология и экология.....	599
21.6.3. Археология и миграция людей.....	599
21.6.4. Контроль лекарств и наркотиков.....	601
21.6.5. Контроль допинга.....	601
21.6.6. Аутентичность продуктов питания и напитков.....	602
Литература.....	603

Дополнение 1. Основы и достижения масс-спектрометрии на основе орбитальной ловушки ионов. Краткий обзор.....	605
Как устроена Орбитальная ловушка ионов.....	605
Семейство серийных масс-спектрометров Orbitrap.....	608
Современные тенденции практического использования Orbitrap.....	609
Пищевая безопасность и объекты окружающей среды.....	610
Заключение.....	611

Дополнение 2. Высокпроизводительные хроматомасс-спектрометры Shimadzu UFMS: применение для анализа объектов окружающей среды, питьевой воды, пищевой и сельскохозяйственной продукции.....	613
Список литературы.....	630

11 452455

