

Новые аналитические приборы корпорации SHIMADZU для определения микропримесей токсикантов органической и неорганической природы

В течение последних двух лет на рынке аналитических приборов появились новые разработки японской приборостроительной корпорации SHIMADZU, позволяющие сотрудникам токсикологических лабораторий эффективнее выполнять анализ сложных матриц на содержание токсикантов различной природы. В этой связи естественным было желание сотрудников Научного центра превентивной токсикологии, пищевой и химической безопасности им. акад. Л.И. Медведя, являющегося ведущей отечественной организацией в области токсикологического контроля, получить такие приборы в свое распоряжение, что и было реализовано в новой лаборатории. На базе этой лаборатории 27 – 28 сентября 2016 г. был проведен семинар, посвященный обсуждению практических вопросов применения аналитического оборудования производства корпорации SHIMADZU (более подробно о семинаре читайте репортаж на стр. 94 в этом номере журнала)

А. Б. Сухомлинов,
директор компании «ШимЮкрейн»

Во время семинара его участники ознакомились с работой приборов различных типов производства SHIMADZU, однако основное внимание, учитывая профиль новой лаборатории Научного центра им. акад. Л.И. Медведя, было уделено тем из них, которые используются для высокочувствительного определения микропримесей токсикантов различной природы. В данной статье описаны именно такие приборы.

Для надежного и быстрого анализа проб на содержание токсичных элементов в данной лаборатории используется атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-спектрометр). В отличие от более распространенных атомно-абсорбционных спектрометров измерения на нем выполняются одновременно для всех определяемых компонентов пробы. Корпорация SHIMADZU в настоящее время выпускает ИСП-спектрометры серии ICPE-9800, включающей две модели: ICPE-9810 и ICPE-9820 с низким расходом аргона для поддержания плазмы (максимум 8 л / мин). Эти две модели различаются набором режимов наблюдения плазмы (только акси-

альный у модели ICPE-9810, аксиальный и радиальный – у модели ICPE-9820), что помогает оптимизировать проведение аналитических работ в зависимости от уровня концентраций определяемых компонентов. В лаборатории Научного центра им. акад. Л.И. Медведя установлен прибор модели ICPE-9820 (фото № 1). Высокочувствительный CCD-детектор (1024 x 1024 пикселя) имеет высокое спектральное разрешение и обладает большой светосилой, что позволяет одновременно обрабатывать более 1 млн спектральных линий, относящихся как к определяемому, так и ко всем остальным компонентам пробы. Это обеспечивает не только быстроту анализа, но и высокую точность результатов. Прибор обеспечивает надежное определение с высокой чувствительностью для большинства элементов (1 – 10 мкг / л и ниже) в диапазоне линейности 5 – 6 порядков.

У ИСП-спектрометров производства корпорации SHIMADZU есть еще одно очень важное пре-

имущество – для их работы не нужен дорогой высокочистый аргон, вполне достаточно обычного аргона, обладающего чистотой 99,95 %. Для этого есть две причины. Во-первых, в приборе применяется вакуумирование оптической системы вместо продувки ее особо чистым аргоном (для продувки можно использовать только особо чистый аргон, обладающий чистотой 99,998 %, во избежание загрязнения оптических элементов прибора неочищенным аргоном). Во-вторых, для поддержания плазмы также достаточно обычного аргона. Известно, что максимальная (100 %) полнота свечения плазмы в ИСП-системах, от которой зависит сама возможность проведения надежных аналитических измерений, обычно достигается только при чистоте аргона, приближающейся к 100 %. В ИСП-спектрометре производства SHIMADZU благодаря принципиально новой конструкции блока высокочастотного питания полнота свечения плазмы достигает 100-процентного

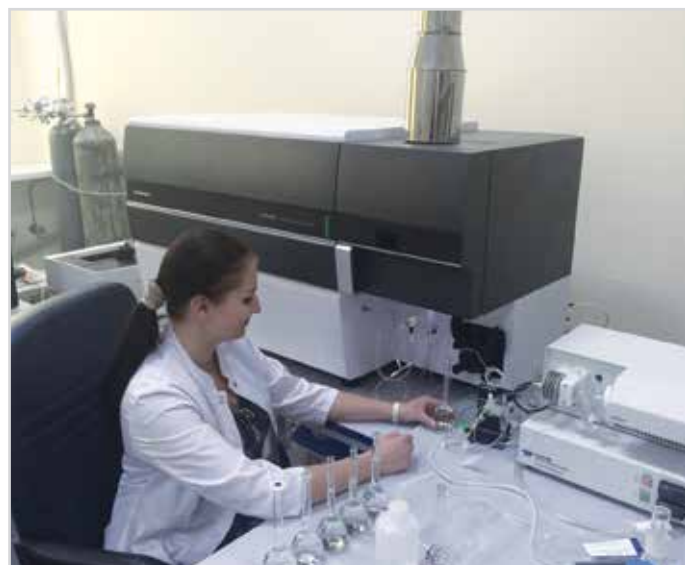


Фото № 1. Измерения на ИСП-спектрометре модели ICPE-9820 производства корпорации SHIMADZU



Фото № 2. Измерения на жидкостном тандемном хромато-масс-спектрометре модели LCMS-8050 производства корпорации SHIMADZU

значения даже при низкой чистоте аргона (99,88 %). Поэтому для проведения аналитических измерений на приборе SHIMADZU вполне достаточно обычного аргона, чистота которого нормируется как 99,95 %, в то время как для приборов других производителей требуется дорогостоящий высокочистый (99,998 %) аргон. Приведенные выше данные в отношении снижения общего потребления аргона и отсутствия необходимости использовать высокочистый аргон свидетельствуют, что применение ИСП-спектрометра SHIMADZU способствует значительному снижению эксплуатационных затрат, благодаря чему в течение нескольких лет экономия средств становится соизмеримой со стоимостью самого прибора.

Для решения задач обнаружения и количественного определения следовых количеств определяемого органического соединения в сложных по своему составу пробах эффективным является использование тандемной квадрупольной масс-спектрометрии (МС/МС). Приборы, реализующие данный метод, имеют в своей конструкции тройной квадруполь. Это относится как к жидкостным, так и к газовым хромато-масс-спектрометрам (ХМС).

Вследствие особой важности выявления низких концентраций примесей при проведении токсикологического анализа очень важно не потерять даже минимальный сигнал при детектировании. Поэтому уже при конструировании первого высо-

коскоростного тандемного масс-спектрометра модели LCMS-8030 корпорация SHIMADZU в дополнение к комплексу UF-технологий, впервые использованных в конструкции моноквадрупольного прибора LCMS-2020, применила еще одну патентованную технологию, а именно технологию UFsweeper™, относящуюся к конструкции соударительной ячейки. Важно отметить, что соударительные ячейки традиционной конструкции всегда являлись «узким местом» в тандемной масс-спектрометрии вследствие потери ионами скорости из-за столкновения с молекулами газа-реагента и наличия т.н. cross-talk (взаимных помех при регистрации нескольких MRM-переходов). Соударительная ячейка в приборах компании SHIMADZU практически лишена этих недостатков. При использовании технологии UFsweeper™ уже в модели LCMS-8030 были достигнуты высокая эффективность соударительной диссоциации (CID) и сверхбыстрый транспорт ионов во второй квадруполь без потерь, что существенно способствовало повышению чувствительности и устранению взаимных помех. Дальнейшее усовершенствование соударительной ячейки, благодаря обновленной технологии UFsweeper™ II, позволило сделать еще более надежным анализ микропримесей. Эта технология реализована в тройном квадрупольном масс-спектрометре модели LCMS-8040 производства SHIMADZU. Дальнейшее ее совершенствование позволило создать высокочувствительные приборы следующего поколения LCMS-8050 и LCMS-8060, причем чувствительность последнего на сегодняшний день не имеет аналогов. В лаборатории Научного центра установлен прибор LCMS-8050 (фото № 2), который в настоящее время получил наибольшее распространение благодаря его высокой чувствительности и ценовой доступности. Его основные характеристики таковы: максимальная скорость сканирования 30 000 а.е.м. / с; время переключения режимов положительной и отрицательной ионизации 5 мс. Отношение сигнал / шум

для 1 пг резерпина превышает 250 000:1. Для удобства пользователей с приборами могут быть поставлены готовые пакеты аналитических методик (Method Packages), которые избавляют пользователей от необходимости проведения ряда рутинных процедур по оптимизации условий хроматографического разделения и оптимизации условий масс-спектрометрического измерения. Пакеты включают условия ВЭЖХ-разделения, значения времени удерживания, параметры идентификации хроматографических пиков, оптимизированные параметры режима MRM для каждого определяемого соединения и шаблоны отчетов для вывода качественных и количественных результатов. Для проведения специальных аналитических работ, требующих еще более высокой чувствительности, корпорация SHIMADZU предлагает модель LCMS-8060, у которой отношение сигнал / шум для 1 пг резерпина превышает 750 000 : 1.

В качестве жидкостного ХМС можно также применять систему, состоящую из жидкостного хроматографа и времяпролетного масс-спектрометра, в которой использована ионизация по методу матрично-ассоциированной лазерной десорбции / ионизации (MALDI). Этот метод разработал сотрудник корпорации SHIMADZU Коичи Танака, за что ему была присуждена Нобелевская премия по химии 2002 г. В соответствии с этим методом молекулы высокомолекулярного вещества (с массой до 500 000 Да), включенные в специально подобранную матрицу, под действием лазерных импульсов десорбируются, ионизируются и ускоряются электромагнитным полем. Анализируемые ионы затем детектируются по истечении определенного времени пролета, пропорционального массе иона, образуя масс-спектр пробы. Корпорация SHIMADZU выпускает несколько видов приборов типа MALDI-TOF с различной конфигурацией самого масс-спектрометра. Самым новым и наиболее мощным из них является тандемный масс-спектрометр модели MALDI-7090, имеющий впечатляющие техниче-

ские характеристики: частота лазера составляет 2000 Гц; диапазон масс – 1 – 500 000 Да; разрешение по массам – 25 000; чувствительность – 100 аттомоль для пептидов и 100 фемтомоль для белков.

Для решения задач обнаружения и количественного определения органических соединений, относящихся к классу высокотоксичных полихлорированных дибензо-п-диоксинов и дибензо-фуранов, прежде всего 2,3,7,8-тетрахлор-дибензо-п-диоксина и 9 других наиболее близких ему по токсичности (коэффициент эквивалентной токсичности – в пределах от 0,1 до 1) дибензо-п-диоксинов и дибензофуранов, до июня 2014 г. нормативными документами было предписано использование сложных и очень дорогих приборов высокоразрешающей масс-спектрометрии (HRMS). Существовавшее до недавнего времени требование основывалось на том, что уверенность в надежном выделении сигнала малой величины возможна только при использовании прибора категории HRMS. Однако возможности новейших масс-спектрометров с тройным квадруполем (TQ), в том числе приборов моделей GCMS-TQ8040 (фото №3) и особенно GCMS-TQ8050 производства SHIMADZU, позволяют достигать результатов анализа, по надежности не уступающих таковым, полученным с помощью метода HRMS. После проведения нескольких серий специальных сравнительных испытаний комиссия по проектам нормативов пришла к выводу о сопоставимой эффективности применения приборов TQ и HRMS. В июне 2014 г. новый норматив вступил в силу. Таким образом, в настоящее время нормативно закреплена правомерность использования ХМС с тройным квадруполем для проведения подтверждающего анализа различных матриц на содержание диоксинов и других высокотоксичных органических соединений.

Высокие аналитические возможности газовых ХМС моделей GCMS-TQ8040 и GCMS-TQ8050 производства корпорации SHIMADZU явились результатом сочетания ряда прогрес-



Фото № 3. Измерения на газовом тандемном хромато-масс-спектрометре модели GCMS-TQ8040 производства корпорации SHIMADZU

сивных разработок в методологии и конструкции прибора, большая часть которых защищена патентами. Например, успешно реализована новая патентованная система управления скоростью сканирования (Advanced Scanning Speed Protocol – ASSP), позволяющая проводить сканирование диапазона масс со скоростью до 20 000 а.е.м. / с. Эта система за счет автоматической оптимизации напряжения на стержнях квадруполя обеспечивает быстрое сканирование спектра без резкого снижения чувствительности, что в обычных приборах происходит уже при скорости 10 000 а.е.м. / с. В сочетании с новой патентованной технологией UFsweeper (см. выше описание жидкостного ХМС) это позволяет с высокой точностью определять следовые количества целевых соединений. Благодаря комбинации технологий ASSP и UFsweeper удается добиться высочайшего уровня производительности тандемного масс-спектрометрического анализа: максимальная скорость GCMS-TQ8040 в режиме регистрации MRM переходов составляет более 800 MRM переходов в 1 с с паузой между регистрациями менее 0,5 мс. В итоге чувствительность анализа в режиме регистрации MRM достигает высоких значений: для модели GCMS-TQ8040 отношение сигнал / шум составляет более 8000 : 1 в режиме

ионизации EI для 100 фг OFN, а для модели GCMS-TQ8050 – более 40 000:1.

В ряде случаев удобно выполнять масс-спектрометрический анализ пробы без стадии хроматографического разделения. Приборы GCMS-TQ8040 и GCMS-TQ8050 предоставляют пользователю такую возможность благодаря наличию устройства прямого ввода пробы в масс-спектрометр DI-2010. Данное устройство работает в широком интервале температур – от комнатной до 500 °С. Оно удобно для анализа проб, разлагающихся при повышении температуры, и для анализа нелетучих соединений. При использовании устройства DI-2010 оператор легко может перейти от режима прямого ввода к обычному режиму с использованием хроматографической колонки. ■

 **SHIMADZU**
Excellence in Science

Контактная информация:

ООО «ШимЮкрайн»

Украина, 01042, г. Киев,
ул. Чигорина, 18, офис 428/429.

Телефоны/факсы:
+380 (44) 284-24-85,
284-54-97,
390-00-23.

shimukraine@gmail.com,
www.shimadzu.ru,
www.shimadzu.com

