

**ОБЩЕРОССИЙСКАЯ ОБЩЕСТВЕННАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ
ВСЕРОССИЙСКОЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО
ИНСТИТУТ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ЭЛЕКТРОХИМИИ им. А. Н. ФРУМКИНА РАН
ИНСТИТУТ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА им. А.В. ТОПЧИЕВА РАН**

**ДЕСЯТЫЙ СЪЕЗД ВМСО
IX ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ С МЕЖДУНАРОДНЫМ
УЧАСТИЕМ
«МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ
И ЕЕ ПРИКЛАДНЫЕ ПРОБЛЕМЫ»**

**18 – 22 октября 2021 года
г. Москва**

Сравнение пределов детектирования и границ инертности аналитических систем в хромато-масс-спектрометрии

И.Г. Зенкевич^{1*}, И.А. Ревельский²

¹Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии Университетский просп., 26; Санкт-Петербург 198504, Россия
izenkevich@yandex.ru

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Воробьевы горы, 1, стр. 3, Москва 119991, Россия
irevelsky@gmail.com

Пределы детектирования (LOD), а также родственные характеристики (LOQ, IDL, MDL, PQL) аналитов в масс-спектрометрии и хроматографии, обычно оценивают линейной экстраполяцией аналитических сигналов (площадей (S) или высот (H) хроматографических пиков) на двух-трехкратный уровень шумов приборов. Недостаток такого способа в том, что в области малых количеств аналитов (m) зависимости $S(m)$ и $H(m)$ нелинейны, что обусловлено ограниченной инертностью аналитических систем. Кроме того, недостаточная инертность приводит к искажениям формы хроматографических пиков и непредсказуемым вариациям индексов удерживания аналитов.

На рисунке (а) приведен график зависимости логарифмов площадей хроматографических пиков ($\lg S$) 2,4-ди-*трет*-бутилфенола от их количеств $pm = -\lg(m)$ в области $6 < pm < 10$ и $4.5 < \lg S < 0.8$, ее линейность соответствует $R = 0.9988$. Экстраполяция значений pm на величину $S \approx 0.1$ мВ \times мс ($\lg S = -1$) дает $pm \approx 11.8$ или $m \approx 1.5 \times 10^{-12}$ г. (для WCOT-колонки с неполярной фазой ВРХ-1). Если же рассмотреть аналогичную зависимость относительных площадей хроматографических пиков полярного (2,4-ди-*трет*-бутилфенол) и неполярного (*н*-тетрадекан) компонентов от pm , то получаем график, представленный на рисунке (б):

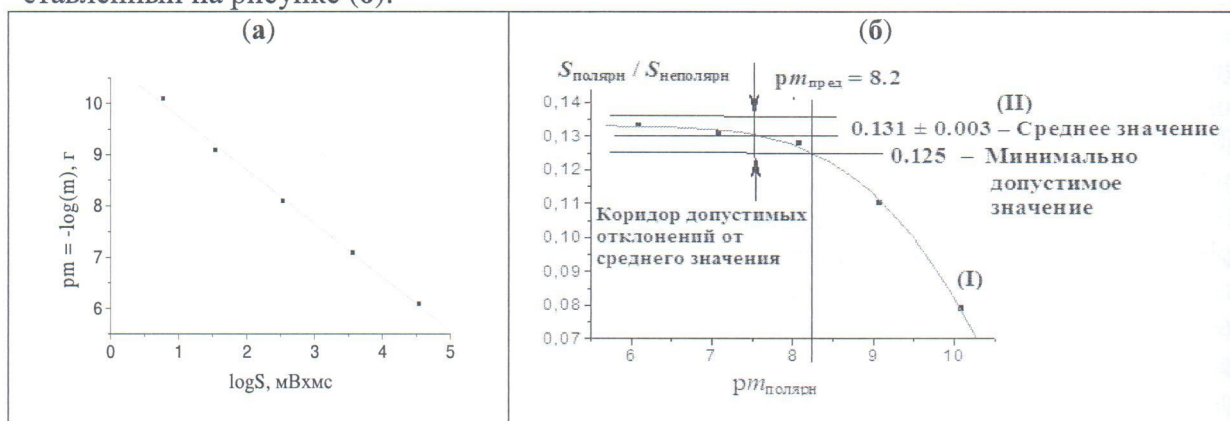


Рисунок. Графическая иллюстрация способа оценки инертности хроматографической системы на примере серии тест-растворов: (I) – аппроксимация пяти значений $S_{\text{отн}} = S_{\text{полярн}}/S_{\text{неполярн}}$ полиномом третьей степени, (II) – прямая, соответствующая среднему значению наиболее воспроизводимых значений $S_{\text{отн}}$ для первых трех образцов. Минимально допустимое значение $S_{\text{отн}}$ равно ($0.131 - 2 \times 0.003 = 0.125$), что соответствует границе инертности $pm_{\text{пред}} \approx 8.2$ и $m_{\text{пред}} \approx 6$ нг. Оба графика построены по одним и тем же данным.

Таким образом, экспериментально определяемые границы инертности на 3-4 порядка превышают «традиционные» оценки пределов детектирования. Обсуждаются возможные причины несоответствия пределов детектирования в масс-спектрометрии (менее 10^{-12} г/с) и границ инертности газохроматографических систем (1 – 10 нг).