

02.4;13.2

## Термодесорбционный спектрометр труднолетучих активных органических соединений

© С.С. Исхакова, У. Хасанов, У.Х. Расулев, Д.Т. Усманов<sup>¶</sup>

Институт ионно-плазменных и лазерных технологий им. У.А. Арифова АН Узбекистана, Ташкент, Узбекистан

<sup>¶</sup> E-mail: usmanov@iplt.uz

Поступило в Редакцию 8 июля 2020 г.

В окончательной редакции 12 сентября 2020 г.

Принято к публикации 14 сентября 2020 г.

Представлены результаты развития нового типа газоаналитического прибора для обнаружения труднолетучих активных органических соединений: наркотиков, психотропных препаратов и их метаболитов, загрязнителей окружающей среды. Он основан на принципе термодесорбции в сочетании с поверхностной ионизацией молекул исследуемого анализа. В исследованиях по обнаружению следовых количеств (от 0.1 ng) в экстрактах проб идентификация анализа осуществляется путем сравнения термодесорбционных спектров, а определение их количества — по калибровочным кривым эталонных образцов, имеющихся в электронной базе спектрометра.

**Ключевые слова:** термодесорбция, поверхностная ионизация, газоанализатор, наркотики, психотропные препараты, загрязнители.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.24.50423.18458

Развитие новых методов и разработка на их основе различных экологически чистых относительно простых и недорогих, но селективных и высокочувствительных портативных приборов экспрессного внелабораторного химического анализа труднолетучих активных органических соединений (АОС), несмотря на достигнутые успехи [1], остаются актуальной проблемой аналитической химии [2,3]. Одним из возможных путей, позволяющих решить эту проблему, может быть развитие новых типов газоаналитических приборов, основанных на явлении термоионной эмиссии — поверхностной ионизации (ПИ) органических молекул [4–11]. Ее важной особенностью является возможность реализации метода в атмосфере воздуха [4].

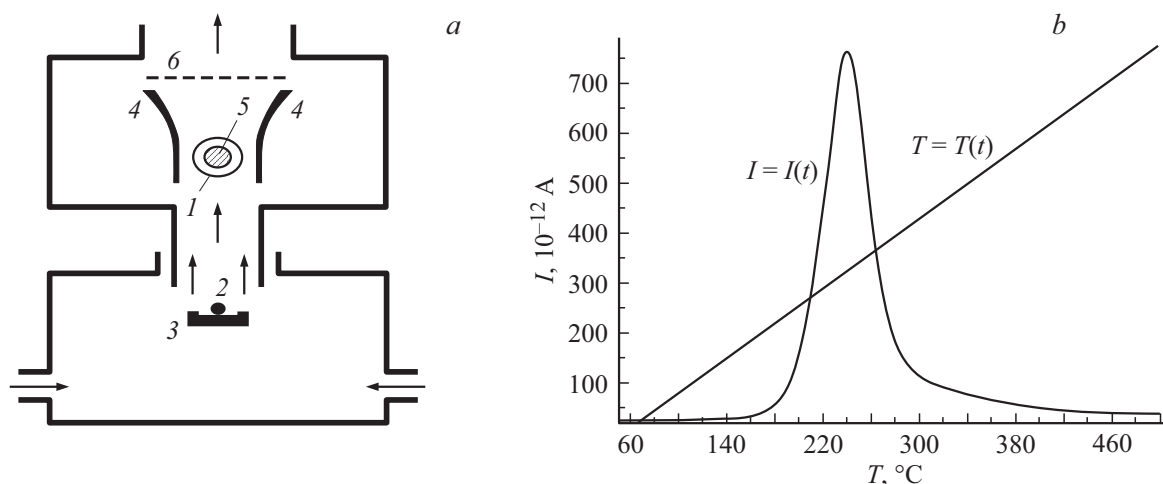
Целью настоящей работы является дальнейшее развитие поверхностно-ионизационного газоаналитического приборостроения, а также разработка действующего в условиях атмосферы воздуха относительно простого экспрессного высокочувствительного анализатора для обнаружения следовых количеств АОС в различных пробах и получения данных о их термодесорбционных (ТД) поверхностно-ионизационных характеристиках.

Суть предложенного метода заключается в сочетании термодесорбции труднолетучих молекул АОС с их последующей ионизацией путем ПИ на поверхности термоэммиттера (рис. 1, *a*). Спектрометр состоит из температурно-программируемого испарителя молекул анализа и поверхностно-ионизационного детектора (ПИД). При пропускании через детектор анализируемой смеси поступающие с потоком воздуха на поверхность термоэммиттера молекулы анализа и продукты их фрагментации могут десорбироваться в виде ионов. Для ускорения и обеспечения условий попадания положительных ионов на коллектор между электродами детектора

прикладывается постоянное напряжение. Через прибор прокачивается воздух в направлении от испарителя к коллектору.

Микроколичества анализируемого образца (обычно 1–2  $\mu$ l раствора) наносятся на поверхность испарителя, который нагревается электрическим током в температурном диапазоне с определенной скоростью  $T(t)$ . При этом одновременно с зависимостью температуры испарителя от времени  $T(t)$  записывается зависимость ионного тока  $I(t)$  (рис. 1, *b*). Спектр отражает динамику температур испарения (сублимации)  $T_{\max}^s$  и десорбции  $T_{\max}^d$  молекул анализа с поверхности испарителя. Полный ионный ток определяется площадью под спектром в кулонах, и его расчет осуществляется автоматической программой ПК. Идентификация исследуемого анализа проводится по температурам сублимации  $T_{\max}^s$  и десорбции  $T_{\max}^d$  посредством сравнения с электронной базой данных ТД-спектров АОС, количество определяется путем сравнения площади под спектром  $I(t)$  с калибровочными кривыми.

В отличие от традиционных установок для термодесорбционных исследований [12] в разработанном приборе измерения проводятся в условиях атмосферы воздуха. Разработанный ТД-спектрометр существенно отличается от предыдущей версии [10,11]. С целью увеличения коэффициента использования вещества и разрешения спектрометра изменены геометрия и размеры ПИД, модернизирован испаритель и оптимизировано расстояние испаритель–термоэммиттер. При этом температурная развертка испарителя изменена на прямолинейную и изотермическую. Для улучшения характеристики потока используется круглая форма тракта движения газоздушнoй смеси от испарителя к термоэммиттеру. Спектрометр связан с персональным компьютером,

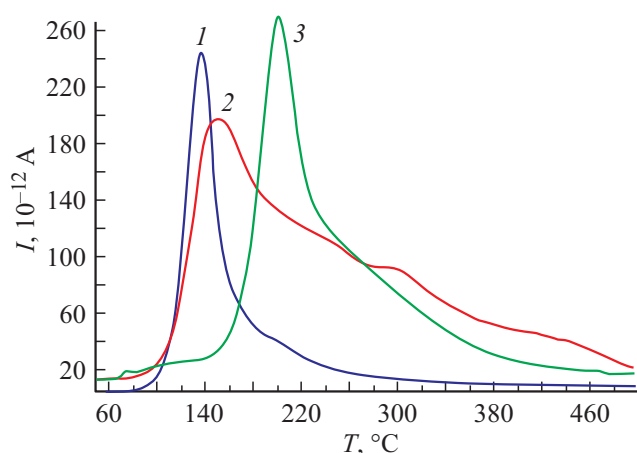


**Рис. 1.** *a* — схема и принцип действия термодесорбционного поверхностно-ионизационного спектрометра: 1 — эмиттер, 2 — анализируемый образец, 3 — испаритель, 4 — фокусирующие электроды, 5 — нагреватель, 6 — коллектор ионов; *b* — зависимости  $I = I(t)$  и  $T = T(t)$ .

запись и обработка спектров осуществляются с помощью разработанной специальной программы. Идентификация спектра исследуемого аналита проводится путем сравнения со спектрами АОС, имеющимися в электронном банке спектров, а определение его количества — по калибровочным кривым. В качестве термоэмиттера ПИД [5,13,14] использован окисленный монокристаллический молибден, легированный иридием ( $\sim 1-2 \text{ vol.}\%$ ) [15]. Испаритель представляет собой графитизированную металлическую чашку с диаметром 3 mm и высотой 1.5 mm. На испаритель наносятся микроколичества раствора аналита с помощью шприца „Agilent“ объемом 5  $\mu\text{l}$ . Растворы готовились путем последовательного разбавления анализируемых веществ. В качестве растворителей использовались ацетонитрил и этиловый спирт. Для калибровки прибора как по току (ионизационная эффективность), так и по  $T_{\text{max}}^s$  (линейность диапазона развертки) использованы эталонные хроматографически чистые образцы амитриптилина с  $T_{\text{max}}^s = 110^\circ\text{C}$  и морфина с  $T_{\text{max}}^s = 180^\circ\text{C}$  при количестве вещества 50 ng.

На рис. 2 представлены типичные зависимости  $I(T)$  — ТД-спектры некоторых препаратов. Видно, что каждое вещество имеет характерную температуру максимума  $T_{\text{max}}^s$ .

Среди них наиболее высокую температуру имеет АВ-СНМІNАСА ( $200^\circ\text{C}$ ), а наиболее низкую —  $\Delta^9$ -тетрагидроканнабиол ( $134^\circ\text{C}$ ), диазепам занимает промежуточное положение ( $160^\circ\text{C}$ ). Эталонные образцы ( $\Delta^9$ -тетрагидроканнабиол и АВ-СНМІNАСА) имеют узкие пики  $T_{\text{max}}^s$ . В спектре коммерческого образца диазепама расширение „хвоста“ спектра объясняется присутствием в препарате примесей, подтвержденным газохроматографическим/масс-спектрометрическим анализом. В ТД-спектре первым (основным) пиком является сублимационный  $T_{\text{max}}^s$ . Появление второго (вы-



**Рис. 2.** ТД-спектры различных образцов. 1 — тетрагидроканнабиол (200 ng), 2 — диазепам (50 ng), 3 — АВ-СНМІNАСА (50 ng).

сокотемпературного) пика  $T_{\text{max}}^d$  в спектре связано с десорбцией адсорбированных молекул аналита с поверхности испарителя. Величина тока, соответствующего  $T_{\text{max}}^d$ , ограничена, так как она определяется количеством адсорбционных центров, имеющихся на поверхности испарителя. Десорбционный пик появляется только для тех соединений, в которых ионизационная эффективность высока (от 100 C/mol) и которые при десорбции дают токи от  $10^{-11}$  А. Для регистрации десорбционных пиков соединений, имеющих относительно низкие ионизации (менее 100 C/mol), необходимо работать в режиме над уровнем шума ( $10^{-14}-10^{-13}$  А), вводя компенсацию фонового тока.

На рис. 3 приведен ТД-спектр смеси амитриптилина и морфина. Как видно, пики  $T_{\text{max}}^s$  компонентов смеси хорошо разрешаются благодаря большой разности тем-

Термодесорбционные и поверхностно-ионизационные характеристики АОС

Вещество	Состав	$M$ , g/mol	$T_m$ , °C	$T_{max}^s$ , °C (при $m = 50$ ng)	Ионизационная эффективность, C/mol	Пределы обнаружения, pmol	Линейный динамический диапазон
Наркотические вещества							
Морфин	$C_{17}H_{19}NO_3$	285	254 [16]	180	42	1.1	3.0
Героин	$C_{21}H_{23}NO_5$	369	171 [16]	150	74	0.37	3.0
Кокаин	$C_{17}H_{24}NO_4$	303	98 [16]	132	220	0.1	4.2
Амфетамин	$C_9H_{13}N$	135	232* [17]	170	32	5.2	2.5
Метамфетамин	$C_{10}H_{15}N$	149	212* [17]	135	98	2.6	3.0
$\Delta^9$ -тетрагидроканнабинол	$C_{21}H_{30}O_2$	314	200* [17]	134	9.2	1.8	2.1
АВ-СНМІNАСА (Спайс)	$C_{20}H_{28}N_4O_2$	356	332 [18]	200	78	1.5	2.7
Психотропные препараты							
Диазепам	$C_{16}H_{13}ClN_2O$	284	132 [18]	160	58	3.4	3.0
Амитриптилин	$C_{20}H_{23}N$	277	188 [17]	110	900	0.15	4.5
Хлорпромазин	$C_{17}H_{19}ClN_2S$	318	57 [18]	140	600	0.5	4.0
Галоперидол	$C_{21}H_{23}ClFNO_2$	375	152 [16]	160	140	2.7	3.5
Пестициды							
Прометрин	$C_{10}H_{19}N_5S$	241	118 [16]	100	72	0.5	2.0
Атразин	$C_8H_{14}N_5Cl$	215	175 [16]	120	35	1.5	3.0
Трифлуралин	$C_{13}H_{16}N_3F_3O_4$	335	49 [16]	95	2.5	6.0	2.5
Паракват	$C_{12}H_{14}N_2$	186	180 [19]	155	1.5	10.0	3.0
Дикват	$C_{12}H_{12}N_2$	184	335 [19]	170	0.7	14.0	2.7

\* Температура кипения вещества.

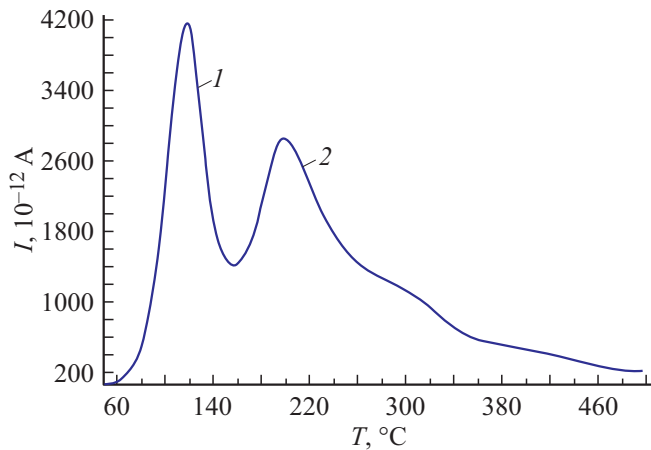


Рис. 3. ТД-спектр смеси амитриптилина и морфина. 1 — амитриптилин (25 ng), 2 — морфин (200 ng).

ператур сублимации. В исследованиях смесей АОС установлена аддитивность тока ТД-спектров ее компонентов. Поскольку при ПИ приходится работать при малых степенях покрытия поверхности эмиттера ( $\theta \sim 0.001$ ), все виды гетерогенных реакций и их скорости зависят в основном только от каталитической активности термоэмиттера и его температуры. Поэтому гетерогенные реакции ассоциации между молекулами компонентов в таких условиях маловероятны [4], и площадь под ТД-спектром смеси равна сумме площадей спектров

эталонных образцов каждого вещества, взятых в отдельности и соответствующих одинаковым количествам. Это дает возможность проведения количественного анализа смесей без хроматографического разделения.

В таблице приведены данные, полученные при ТД-исследованиях: температуры испарения  $T_{max}^s$  (сублимации), ионизационные эффективности, определенные по площади под спектром, пределы обнаружения и линейно-динамический диапазон ряда представителей некоторых актуальных классов АОС для данной геометрии ПИД при регистрации тока термодесорбционных спектров в режиме работы над уровнем фона.

Как видно из таблицы, из исследованных 16 веществ в термодесорбционных спектрах температурные максимумы для девяти веществ являются сублимационными, для четырех веществ имеет место испарение из жидкого состояния, для трех веществ отсутствуют данные о температурах плавления  $T_m$ . Как известно, процесс сублимации — это переход вещества из твердого состояния сразу в газообразное, минуя стадию плавления. Эффективность ионизации изменяется от вещества к веществу и увеличивается от диквата (1 C/mol) к амитриптилину (900 C/mol). Пределы обнаружения АОС, определенные по калибровочным кривым, составляют от 0.1 до 14.0 pmol. Линейно-динамический диапазон, который определялся по соотношению  $m_{max}/m_{min}$  (где  $m_{max}$  и  $m_{min}$  — соответственно максимальное и минимальное значения вводимого вещества, при которых начинается отклонение от линейности выходного сигнала), для

исследованных веществ составил от 2.0 до 4.5 порядков величин. Такая большая разница в термодесорбционных и поверхностно-ионизационных характеристиках АОС находится в согласии с эффективностью ионизации, установленной путем ПИ азотистых оснований [12,13] и терпеновых углеводов [6].

Разработанный метод и ТД-спектрометр, несмотря на свою простоту, позволяют осуществить экспрессное (3 min на одно измерение) получение информации о термодесорбционных и поверхностно-ионизационных характеристиках АОС и обнаружение их следовых количеств с высокой чувствительностью в экстрактах биорастворов, криминалистических материалов и продуктов питания.

### Финансирование работы

Работа выполнена в рамках проекта ФА-Атех-2018-17 Министерства инновационного развития Республики Узбекистан.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] *Темердашев А.З., Григорьев А.М., Рыбальченко И.В.* // Журн. аналит. химии. 2016. Т. 71. № 1. С. 3–22.
- [2] Проблемы аналитической химии. Т. 13. Внелабораторный химический анализ / Под ред. Ю.А. Золотова. М.: Наука, 2010. 563 с.
- [3] *Капустин В.И., Коржавый А.П.* // Рос. технол. журн. 2016. Т. 4. № 2. С. 3–24.
- [4] *Rasulev U.Kh., Zandberg E.Ya.* // Prog. Surf. Sci. 1988. V. 28. N 3/4. P. 181-412.
- [5] *Rasulev U.Kh., Khasanov U., Palitcin V.V.* // J. Chromatogr. A. 2000. V. 896. P. 3–18.
- [6] *Fujii T.* // Eur. Mass. Spectrom. 1996. V. 2. P. 91–114.
- [7] *Ishii A., Watanabe-Suzuki K., Seno H., Suzuki O., Katsumata Y.* // J. Chromatogr. B. 2002. V. 776. P. 3–14.
- [8] *Wu Ch., Hill H.H., Rasulev U.Kh., Nazarov E.G.* // Anal. Chem. 1999. V. 71. P. 273–278.
- [9] *Буряков И.А., Крылов Е.В., Макасы А.Л., Назаров Э.Г., Первухин В.В., Расулев У.Х.* // Письма в ЖТФ. 1991. Т. 17. В. 12. С. 60–65.
- [10] *Исхакова С.С., Михайлин А.В., Расулев У.Х., Сагатов Я.Р., Хасанов У.* // Журн. аналит. химии. 2004. Т. 59. № 1. С. 58–63.
- [11] *Rasulev U.K., Iskhakova S.S., Khasanov U., Mikhailin A.V.* // Int. J. Ion Mob. Spectrom. 2001. V. 4. P. 212–225.
- [12] *Афанасьева Е.Ю.* // ФТТ. 2014. Т. 56. В. 8. С. 1588–1592.
- [13] *Нагорнов К.О., Капустин В.И., Буш А.А., Каменцев К.Е.* // Перспективные материалы. 2010. № 1. С. 33–40.
- [14] *Капустин Д.В., Буш А.А., Нагорнов К.О., Капустин В.И.* // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38. В. 4. С. 83–88.
- [15] *Расулев У.Х., Назаров Э.Г., Петушков Е.Е., Стамов А.А., Козлов Ю.П.* // Высокочистые вещества. 1993. № 2. С. 127–130.
- [16] *Кинер Р.А.* Свойства веществ. Справочник по химии. Хабаровск, 2013. 1016 с.
- [17] <https://ru.qwe.wiki/wiki/amphetamine>
- [18] <http://www.chemspider.com>
- [19] <https://ru.wikipedia.org/wiki/paraquat>