

## Аналитические возможности термодесорбционного спектрометра с поверхностно-ионизационным детектированием молекул органических веществ в воздухе

© А.Ш. Раджабов, У. Хасанов, С.С. Исхакова, Ш.М. Ахмедов, Г.П. Кахраманова, Ш.Дж. Ахунов, Д.Т. Усманов

Институт ионно-плазменных и лазерных технологий им. У.А. Арифова АН Республики Узбекистан,  
100125 Ташкент, Узбекистан  
e-mail: a.radjabov0217@gmail.com, usmanov@iplt.uz

Поступило в Редакцию 15 августа 2022 г.

В окончательной редакции 15 января 2023 г.

Принято к публикации 19 января 2023 г.

Представлены результаты исследований по разработке математической модели термодесорбционной спектрометрии с поверхностно-ионизационным способом детектирования молекул органических веществ и анализ возможностей термодесорбционного спектрометра, работающего на основе данного метода. Математическая модель метода разработана на основе закономерностей термодесорбционной спектрометрии, а также закономерностей поверхностной ионизации молекул органических веществ в нестационарных условиях. Аналитические возможности спектрометра исследованы сравнением термодесорбционных спектров смеси хроматографически чистых каннабиноидов и экстракта биологических жидкостей пользователя анаши (кровь, моча), а также спектров хроматографически чистого морфина и экстрактов мочи пользователя героина.

**Ключевые слова:** биопробы потребителей наркотических веществ, математическая модель метода, термодесорбционный спектр, идентификация и количественный анализ.

DOI: 10.21883/JTF.2023.03.54855.203-22

### Введение

Активные органические соединения (АОС) по природе являются труднолетучими и термически нестабильными соединениями, вследствие этого при спектрометрических исследованиях АОС получаемая информация зависит как от применяемого способа ионизации, так и от их физико-химической природы. В настоящее время для лабораторных анализов используют различные методы ионизации молекул АОС — ионизация полем, электронами, фотонами, ионизация пучком ускоренных ионов и атомов, химические и спрейные методы ионизации [1–9]. В совокупности с различными методами разделения смесей и методами разделения ионов они позволяют проводить качественные и количественные анализы сложных смесей, включая биорастворы [10–15]. К настоящему времени, созданы справочные данные и электронный банк масс-спектров эталонных образцов АОС [16,17].

Однако, несмотря на высокий уровень развития методов и приборов лабораторного анализа труднолетучих активных органических соединений, высокочувствительный экспрессный прямой (селективный) анализ образцов в полевых условиях остается одним из важных направлений в развитии аналитической области [18]. Одной из основных задач этого направления является создание относительно простых и не требующих особых условий (газы, вакуум и др.) приборов с небольшими габаритами, энергопотреблением и временем анализа, что приведет к уменьшению себестоимости приборов

и анализа образцов. В настоящее время проводятся многочисленные научные и научно-технические работы в этом направлении [19–33]. К ним и относятся работы по применению явления поверхностной ионизации (ПИ) молекул органических соединений в анализе АОС в сложных многокомпонентных биообразцах без хроматографического разделения [26–33].

Одной из важных особенностей детекторов, работающих на основе ПИ, является работоспособность в различных газофазных средах, в том числе и в атмосфере воздуха, а также высокая эффективность и уникальная селективность к АОС азотистого основания, что позволило разработать высокочувствительные и высокоселективные методы и приборы, действующие как в условиях вакуума, так и в атмосфере воздуха [25–26,28,30–33].

Благодаря достигнутым успехам в газоаналитическом приборостроении, основанном на явлении ПИ, оно привлекает к себе внимание, как к основе для развития новых методов и создания экологически чистых, простых, относительно недорогих, селективных и высокочувствительных портативных приборов.

Одним из возможных путей, позволяющих решить актуальную проблему аналитической области по созданию перспективных приборов для экспрессного внелабораторного анализа АОС [18,25], является развитие ПИ газоаналитического приборостроения. Оно получило дальнейшее развитие в виде спектрометра, использующего принцип термодесорбционной спектрометрии [34] — температурно-программированного испарения (десорбции) молекул аналита с их последующей регистрацией

в потоке воздуха ПИ детектором [35], который потенциально может служить прототипом портативного варианта прибора.

Целью настоящей работы является демонстрация возможностей термодесорбционного (ТД) спектрометра — поверхностно-ионизационного газоанализатора при анализе и контроле АОС, действующего в условиях атмосферы воздуха в целевых исследованиях по определению ТД и ПИ характеристик молекул АОС и нецелевых — для обнаружения и анализа АОС в различных объектах, включая экстракты биорастворов.

## 1. Методика и экспериментальная техника исследования

Схема системы испарителя молекул аналита и ПИ детектора спектрометра представлена на рис. 1 [35]. В нем в качестве эмиттера использовался окисленный молибден, легированный иридием, выполненный в виде полого цилиндра длиной 12 мм и диаметром 2.5 мм.  $T_E$  эмиттера измеряется с помощью хромель-алюмелевой термопары, припаянной к 1/4 его длины. Рабочая  $T_E$  эмиттера составляет 670 К. Испаритель представляет собой графитизированную металлическую чашку диаметром 3 мм и высотой 1.5 мм, температура которой также измеряется с помощью хромель-алюмелевой термопары. Его нагрев  $T(t)$  осуществляется относительно температуры  $T_0 = 300 \pm 2$  К с линейной скоростью  $\omega = 10^\circ\text{C/s}$ . Ток ионов  $I_s(T)$  записывается синхронно с посредством программного обеспечения спектрометра „Druggy“ версии 1А. В программе „Druggy“–1А“ предусматривается определение тока ионов, площади под спектром (в кулонах) и температуры максимума спектров. Программа оснащена электронной базой ТД спектров с калибровочными графиками. Оператором в программной среде сопоставляется до десяти ТД спектров, и производится идентификация веществ по температурам максимума, а по калибровочным графикам производится количественный анализ.

В экспериментах использованы хроматографически чистые образцы морфина (не менее 99%) и смеси каннабиноидов (не менее 99%) — дельта-9-тетрагидроканнабинола ( $\Delta^9$ -ТГК), каннабидиол (КБД) и каннабинола (КБН) в пропорциях 100, 50 и 50 ng соответственно, экстракт природного № 1320 образца анаши, а также экстрагированные биологические образцы потребителей героина и анаши. Экстракт природного образца анаши, а также экстрагированные биологические образцы (кровь и моча) были представлены Лабораторией судебной химии Республиканского Бюро Судебно-медицинской Экспертизы МЗ РУз.

Предлагаемая в настоящей работе математическая модель метода разрабатывалась интеграцией закономерностей ТД спектрометрии и закономерностей ПИ молекул органических веществ в нестационарных условиях. Численные анализы проводились в программной среде

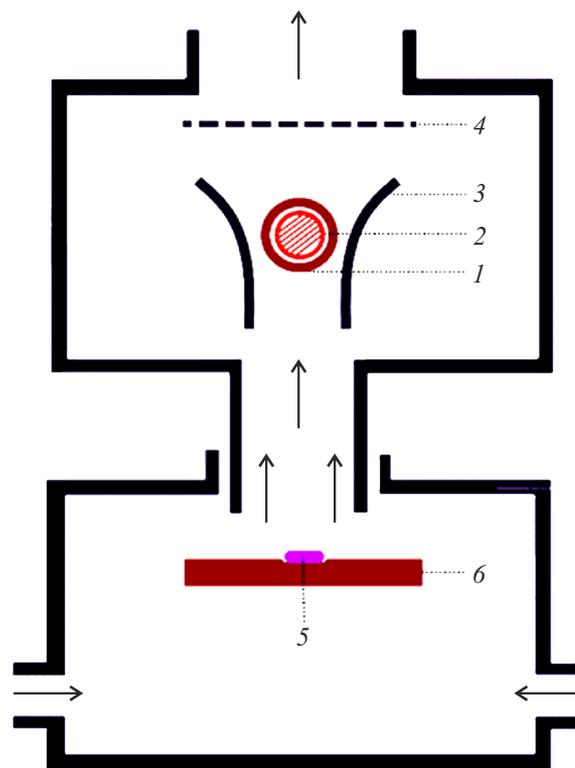


Рис. 1. Принципиальная схема испарителя с ПИ детектором [35]: 1 — эмиттер; 2 — нагреватель эмиттера; 3 — вытягивающий электрод; 4 — коллектор ионов; 5 — образец для анализа; 6 — испаритель.

Wolfram Mathematica. Аналитические возможности спектрометра исследованы сравнением ТД спектров смеси хроматографически чистых каннабиноидов и экстракта мочи и крови пользователя анаши, а также спектров хроматографически чистого морфина и экстракта мочи пользователей героина.

## 2. Математическая модель метода и режим работы ТД спектрометра

При нагреве испарителя с линейной скоростью  $\omega$  активируется процесс испарения молекул веществ согласно закономерностям ТД спектрометрии. На поверхность ПИ эмиттера адсорбируется

$$v_a = \eta v_{is} = -\eta \omega \frac{dn}{dT} = \eta V n \approx \eta V n_0 \times \exp\left[-\frac{RT^2}{\omega q} D \exp\left[-\frac{q}{RT}\right]\right] \quad (1)$$

часть потока  $v_a$  (1) испаряющихся молекул  $v_{is}$  с испарителя, где  $\eta = \frac{m_0 - m_p}{m_0}$  — коэффициент использования веществ, в котором  $m_0$  — масса вещества, наносимого на поверхность испарителя,  $m_p$  — потерянная масса испаренных молекул веществ в процессе анализа,  $q$  и

$V$  — теплота и скорость испарения (или сублимации) молекул веществ,  $D$  — константа;  $R$  — универсальная постоянная газа,  $n_0$  — число молекул веществ, нанесенных на поверхность испарителя,  $n$  — число молекул веществ в момент времени  $t$ .

Адсорбированные молекулы на горячей поверхности эмиттера могут подвергнуться гетерогенным химическим реакциям диссоциации, дегидрогенизации, ассоциации или десорбируются в исходном состоянии. При этом число молекул, находящихся в адсорбционном состоянии  $N$ , число частиц продуктов химических реакций  $N_i$  и молекул, десорбирующихся в исходных состояниях  $N_M$ , а также суммарное число десорбируемых частиц  $N_s$  изменяется со скоростью:

$$\frac{dN}{dT} = \eta v_{is} - \frac{AN}{\omega}, \quad \frac{dN_i}{dT} = \frac{\gamma_i AN}{\omega} - \frac{K_i N_i}{\omega}$$

и

$$\frac{dN_M}{dT} = \frac{\gamma_M AN}{\omega} - \frac{K_M N_M}{\omega}, \quad (2)$$

$$\frac{dN_s}{dT} = \frac{AN}{\omega} - \frac{K_M N_M}{\omega} = \sum \frac{K_i N_i}{\omega}, \quad (3)$$

где  $A = K_M + \sum_z K_i^d$  — скорость убыли молекул в адсорбированном состоянии,  $K_i^d$  — скорость гетерогенных химических реакций молекул веществ по  $i$ -му каналу на поверхности эмиттера,  $K_M$  — скорость термодесорбции молекул веществ в исходном молекулярном состоянии с поверхности эмиттера,  $z$  — число каналов химических реакций молекул,  $\gamma_i(T_E) = K_i^d/A$  — коэффициент, определяющий долю адсорбированных молекул, которые вследствие подвергания гетерогенным химическим реакциям по  $i$ -му каналу, преобразуются в частицы  $i$ -го вида,  $\gamma_M(T_E) = 1 - \sum_z \gamma_i(T_E)$  — коэффициент, определяющий долю адсорбированных молекул, которые десорбируются в исходном молекулярном состоянии,  $K_i$  — скорость десорбции частиц  $i$ -го вида с поверхности эмиттера.

Режим работы спектрометра определяется режимом работы ПИ детектора спектрометра (режим работы ПИ детекторов подробно исследован в работе [36]). Первый режим можно называть режимом высокого быстродействия ПИ детектора, в котором температура максимума  $T_{\max}$  спектров веществ не будет зависеть от температуры  $T_E$  эмиттера, а зависимость тока ионов  $I_s(t)$ , регистрируемых ПИ детектором, будет повторять зависимости ТД спектрометрии. Второй режим называется режимом низкого быстродействия ПИ детектора. В данном режиме температура максимума  $T_{\max}$  спектров веществ и зависимость тока ионов  $I_s(t)$ , регистрируемых ПИ детектором, является функцией температуры  $T_E$  эмиттера. Зависимость  $I_s(t)$  будет смещена относительно зависимости направленного к ПИ детектору потока  $v_a(t)$  молекул в область высоких температур испарителя. Зависимость значения  $T_{\max}$  спектров и зависимости  $I_s(t)$  от  $T_E$  обусловлены зависимостью кинетических параметров гетерогенных процессов, таких, как  $K_i^d$ ,  $K_i$  и  $K_M$  от

$T_E$  по закону

$$K_i^d = G_i \exp[-E_i^d/kT_E], \quad K_M = C_M \exp[-E_M/kT_E]$$

и

$$K_i = K_i^+ + K_i^0 = D_i \exp[-E_i^+/kT_E] + C_i \exp[-E_i^0/kT_E],$$

где  $T_E$  — температура эмиттера,  $E_i$ ,  $E_M$  и  $E_i$  — энергия активации соответствующих процессов,  $G_i$ ,  $C_M$  и  $C_i$  — предэкспоненциальные множители.

Решения уравнений (2) и (3) будут зависеть от режима работы ПИ детектора. В режиме высокого быстродействия ПИ детектора скорость гетерогенных процессов  $K_i^d$ ,  $K_i$  и  $K_M$ , происходящих на поверхности эмиттера, будет высокой. В этом случае значения промежутка времени между адсорбцией молекул на поверхности эмиттера и десорбцией с нее ионизируемых частиц, а также скорости изменения числа частиц (2) и (3) будут незначительно малы. А решением уравнений (2) и (3) по току ионизируемых частиц будет

$$I_i = e\beta_i K_i N_i = e\beta_i \gamma_i AN = 1.59 Q_{i \max} V \exp\left[-\frac{RT^2}{\omega q} V\right],$$

$$I_M = e\beta_M K_M N_M = e\beta_M \gamma_M AN = 1.59 Q_{M \max} V \exp\left[-\frac{RT^2}{\omega q} V\right],$$

$$I_s = I_M + \sum_z I_i = 1.59 Q_{\max} V \exp\left[-\frac{RT^2}{\omega q} V\right], \quad (4)$$

где  $I_i$  и  $I_M$  ток ионов соседствующих видов, десорбируемых с эмиттера,  $I_s$  — суммарный ток ионов, регистрируемый детектором,  $Q_{i \max}$  и  $Q_{M \max}$  — заряд ионов соседствующих видов десорбированных до температуры максимума спектров  $T_{\max}$ ,  $Q_{\max} = Q_{M \max} + \sum_z Q_{i \max}$  — заряд площади ТД спектра до  $T_{\max}$ ,  $\beta_i$  и  $\beta_M$  — коэффициенты ПИ частиц соответствующих видов.

В режиме низкого быстродействия ПИ детектора решением уравнений (2) и (3) для областей  $T_0 < T$ ,  $N_0 < N$  и  $V \leq A$  ( $T_0$  — начальная температура испарителя,  $N_0$  — число адсорбированных на поверхности эмиттера молекул веществ при  $T_0$ ) будет

$$N = \eta(n_0 - n) + N_0 - \int_{T_0}^T \frac{A}{\omega} NdT \approx \frac{\eta n V}{A - V + \omega q RT^2},$$

$$I_i = K_i(Q_{i0} - Q_i) - eK_i E_i n \frac{A + \omega q RT^2}{A - V + \omega q RT^2},$$

$$I_M = K_M(Q_{M0} - Q_M) - eK_M E_M n \frac{A + \omega q RT^2}{A - V + \omega q RT^2},$$

$$I_s = K_M(Q_M^0 - Q_M) + \sum_z K_i(Q_i^0 - Q_i) - en \frac{A + \omega q RT^2}{A - V + \omega q RT^2} \left( E_M K_M + \sum_z E_i K_i \right), \quad (5)$$

где

$$Q_i = e\beta_i \int_{T_0}^T \frac{K_i N_i}{\omega} dT \quad \text{и} \quad Q_M = e\beta_M \int_{T_0}^T \frac{K_M N_M}{\omega} dT$$

— заряд молекулярных ионов и ионов продуктов гетерогенных химических реакций, десорбированных до температуры  $T$  испарителя;  $Q_{0i} = eE_i n_0$  и  $Q_{0M} = eE_M n_0$  — полный заряд ионов соответствующих видов, десорбированных за весь период развертки температуры испарителя, сумма которых равна полному заряду площади ТД спектра анализируемого вещества  $Q_0 = Q_{M0} + \sum_i Q_{i0}$ ;

$E_i = \eta\gamma_i\beta_i$  и  $E_M = \eta\gamma_M\beta_M$  — ионизационные эффективности молекул к определенным видам частиц, сумма которых равна ионизационной эффективности веществ  $E = E_M + \sum_z E_i = \frac{Q_0}{en_0}$ .

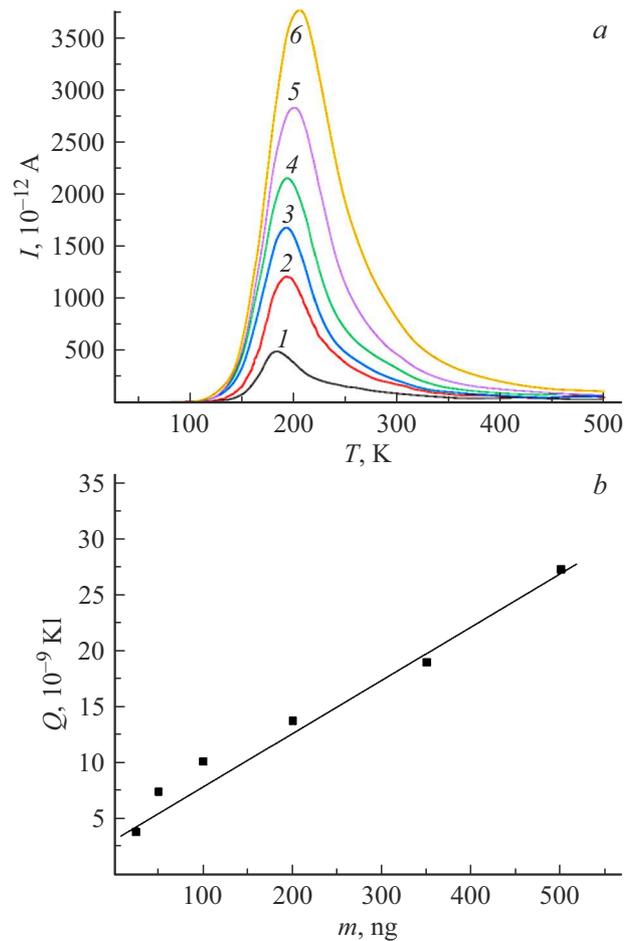
Соотношения (1)–(5) являются теоретической основой метода, с помощью которого объясняется закономерность зависимости формы спектров от температуры эмиттера, кинетических параметров гетерогенных процессов и скорости изменения направленного к детектору потока молекул анализируемых веществ, а также выбирается режим работы ПИ детектора.

Исследования работы спектрометра в режимах высокого и низкого быстродействия ПИ детектора показали, что для задач физико-химического анализа подходят оба режима. Однако в режиме низкого быстродействия ПИ детектора разрешающая способность спектрометра по температурам максимума  $T_{\max}$  сильно ухудшается, а в режиме высокого быстродействия разрешающая способность лучше, и зависимость тока ионов  $I_s(t)$  в отличие от случая низкого быстродействия будет повторять зависимости ТД спектрометрии. Поэтому был выбран режим высокого быстродействия. Для определения данного режима работы был использован метод, предложенный нами в работе [36].

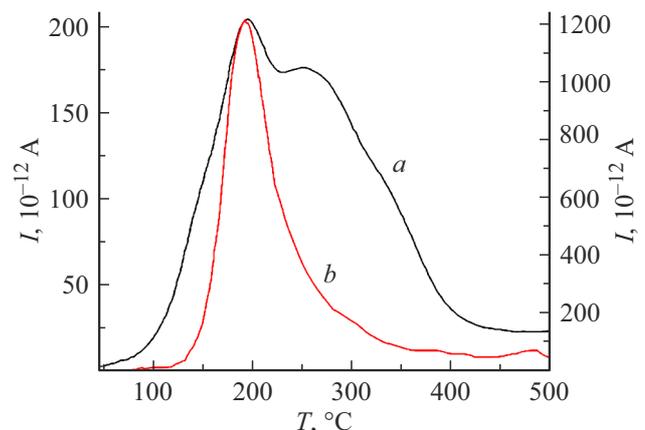
### 3. Результаты и обсуждение

На рис. 2 представлены базовые ТД спектры (а) и линейный диапазон ПИ (b) хроматографически чистого морфина, записанного в базе данных программы „Druggy“ ТД спектрометра. Температура максимума  $T_{\max}$  спектров морфина имеет значение от 185 до 205°С и зависит от массы морфина, наносимого на поверхность испарителя. В исследуемой области массы морфина  $T_{\max}$  характеризует температуру максимума сублимации веществ.  $T_{\max}$  при массах ниже 10 ng характеризует температуру максимума десорбции молекул морфина с поверхности испарителя. Линейный диапазон и эффективность ионизации  $E$  сохраняются. Ионизационная эффективность составляет  $E = Q_0/en_0 = (4.4 \pm 0.4) \cdot 10^{-4}$ .

На рис. 3 представлены ТД спектры экстрагированного образца мочи потребителя героина и хроматографически чистого морфина (50 ng). Видно, что спектр



**Рис. 2.** ТД спектры (а) и линейный диапазон ПИ (b) хроматографически чистого морфина, записанного в базе данных программы „Druggy“ ТД спектрометра. Массы анализируемых веществ: 1 — 25, 2 — 50, 3 — 100, 4 — 200, 5 — 350, 6 — 500 ng.



**Рис. 3.** ТД ПИ спектры экстрактов мочи потребителя героина (а) и хроматографически чистого морфина (b).

биопробы шире, чем спектр хроматографически чистого морфина. Возможно, это связано с наличием метаболи-

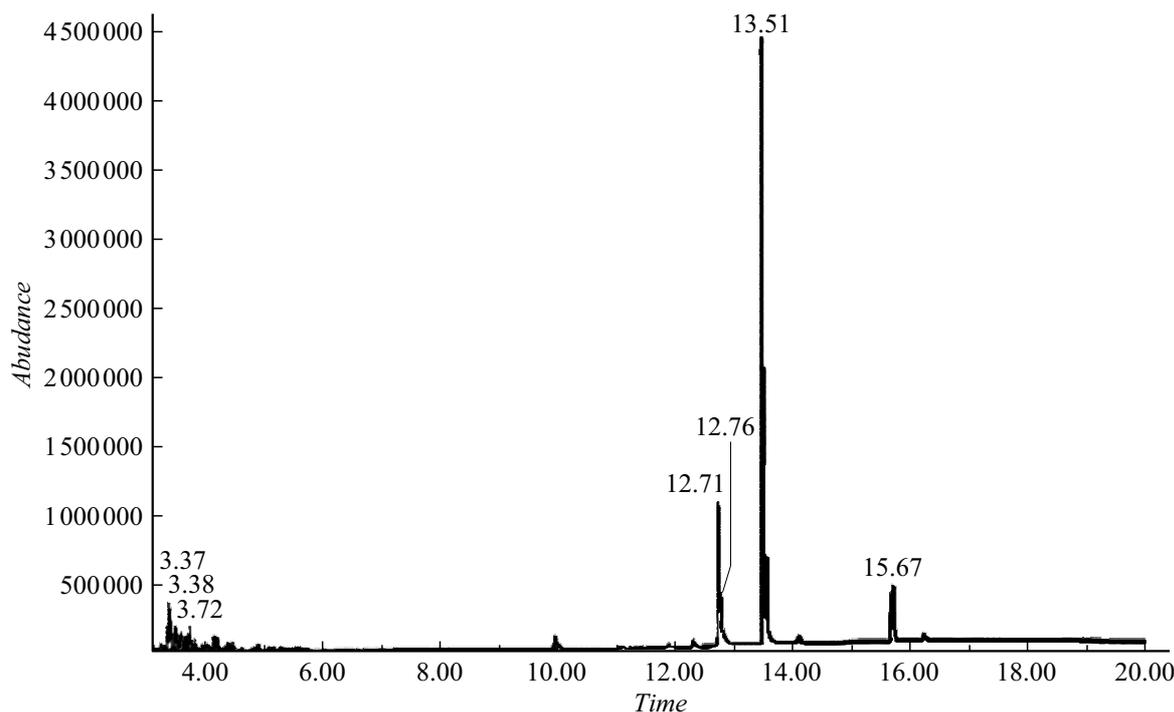


Рис. 4. Хроматограмма экстракта анаши в этиловом спирте.

тов героина в полученных экстрактах и с их ионизаций, так как героин после приема подвергается метаболизму, и примерно 80% героина выводится с мочой в течение 24 h в виде метаболита морфина-3-глюкуронида, 6-моноацетилморфина и морфина [37]. Несмотря на это, основной компонент (морфин) проявляется четко при  $T_{\max} = 200^{\circ}\text{C}$  и совпадает с температурой максимума хроматографически чистого морфина, что позволяет оценить количество морфина в исследованном образце. Для определения массы  $m_0$  морфина в исследованном образце необходимо рассчитать площадь заряда спектра исследованного образца, покрываемой ТД спектром хроматографически чистого морфина. Рассчитав таким образом площади спектра, получили значения  $Q_0 = 1.3 \cdot 10^{-9}\text{C}$ , что соответствует  $\sim 9\text{ ng}$  массе морфина в анализированном образце.

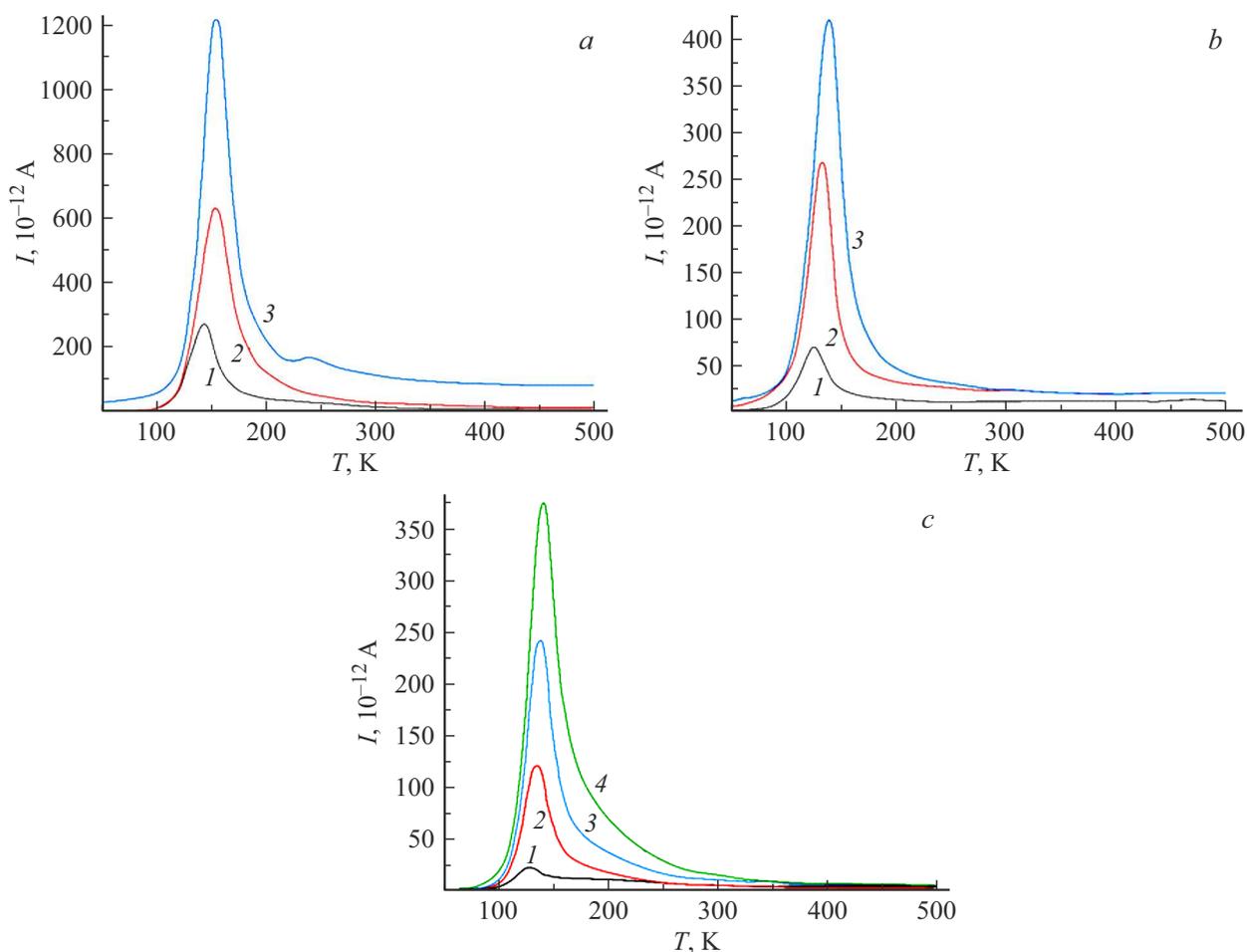
В анаше (*Cannabis sativa*, Cannabinaceae) содержится около 30 производных 2-(2-изопропил-5-метилфенил)-5-пентилресорцинола, известных как каннабиноиды. Наиболее важными среди них являются тетрагидроканнабинолы, обладающие психомиметической активностью, а также каннабидиол (КБД), каннабинол (КБН) и  $\Delta^9$ -тетрагидроканнабинолевая кислота, которые в период роста растения и потребления (при курении) превращаются в активную форму.

В зависимости от климатических условий, генетического фактора, условий хранения и обработки содержание ТГК в анаше составляет от 0.1 до 5%. На рис. 4 приведена хроматограмма образца № 1320 экспериментально исследованных методом ГХ/МС. Из хроматограммы видно, что экстракт анаши состоит в основном

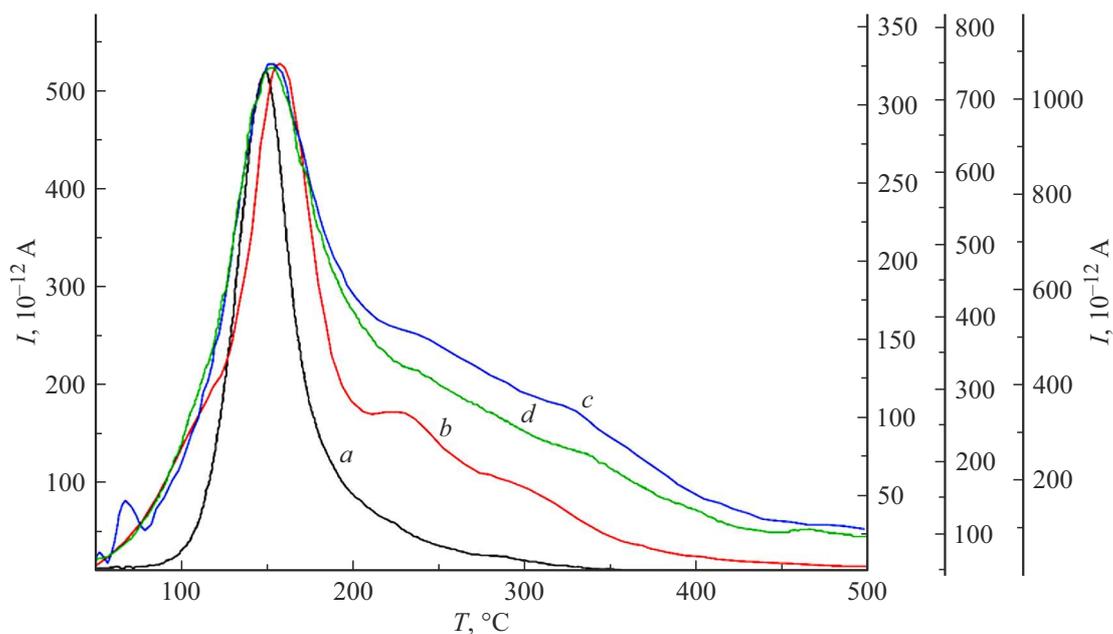
из  $\Delta^9$ -ТГК ( $R_t = 13.51\text{ min}$ ), КБД ( $R_t = 12.71\text{ min}$ ) и КБН ( $R_t = 15.67\text{ min}$ ), что может служить индикаторными компонентами при исследованиях экстрактов анаши, а также их следов в экстрактах крови и мочи потребителей анаши методом ТД спектрометрии.

На рис. 5 представлены базовые ТД спектры ХЧ  $\Delta^9$ -ТГК (a), КБД (b) и КБН (v). Они имеют достаточно узкие ТД спектры, характерные для каждого вещества, и температуру максимума  $T_{\max}$ , которая с ростом количества наносимого на испаритель вещества сдвигается в область высоких температур. Как видно из спектров,  $T_{\max}$  для КБН имеет значения  $125\text{--}142^{\circ}\text{C}$ , для КБД —  $125\text{--}139^{\circ}\text{C}$ , а для  $\Delta^9$ -ТГК —  $143\text{--}152^{\circ}\text{C}$ . Ионизационные эффективности составляют  $E = (1.6 \pm 0.16) \cdot 10^{-4}$ ,  $E = (0.72 \pm 0.7) \cdot 10^{-5}$  и  $E = (9.4 \pm 0.9) \cdot 10^{-5}$  соответственно.

Учитывая высокую эффективность ионизации основных компонентов экстрактов анаши (рис. 4), с помощью ТД спектров искусственных смесей  $\Delta^9$ -ТГК, КБД и КБН можно идентифицировать следовые количества каннабиноидов в сложных растворах, в том числе в экстрактах биопроб потребителей этих веществ. На рис. 6 приведены ТД спектры искусственной смеси хроматографически чистых каннабиноидов  $\Delta^9$ -ТГК, КБД и КБН (a), экстракта анаши (b), а также экстракта крови (c) и мочи (d) потребителя анаши. Из ТД спектров экстракта анаши, а также экстракта мочи и крови потребителя анаши видно, что они проявляются в виде широких линий с характерным температурным максимумом, соответствующим суперпозиции каннабиноидов. Несмотря на это, ТД спектры экстрактов имеют ярко выраженную характерную



**Рис. 5.** ТД спектры ХЧ  $\Delta^9$ -ТГК (а), КБД (b) и КБН (c). Массы анализируемых веществ: а — 100 (1), 200 (2), 300 ng (3); b — 50 (1), 100 (2), 200 ng (3); c — 10 (1), 50 (2), 100 (3), 200 ng (4).



**Рис. 6.** ТД спектры: а — искусственной смеси хроматографически чистых каннабиноидов  $\Delta^9$ -ТГК (100 ng), КБД (50 ng) и КБН (50 ng); b — экстракта анаши; c — экстракта крови; d — экстракта мочи потребителя анаши.

для смеси каннабиноидов температуру максимума  $T_{\max}$ , что свидетельствует о наличии следов каннабиноидов в биопробах. Также из рис. 6, б видно, что  $T_{\max}$  ТД спектра для экстракта анаши выше (на  $\sim 6^\circ\text{C}$ ), чем для других образцов. Это связано с более высокой концентрации  $\Delta^9$ -ТГК относительно КБН и КБД (рис. 4), так как  $T_{\max}$   $\Delta^9$ -ТГК выше, чем у КБН и КБД.

## Заключение

Таким образом, разработанный относительно простой метод и ТД спектрометр позволили идентифицировать и проводить количественный анализ следов героина (морфина, являющимся метаболитом героина) и каннабиноидов в экстрагированных образцах без хроматографического и масс-спектрометрических разделений.

Дальнейшие исследования закономерностей ПИ АОС и их метаболитов в различных биообразцах, а также развитие метода анализа и технологии ТД спектрометра могут приблизить решение ряда задач аналитической химии по экспрессному прямому (селективному) анализу биообразцов.

## Благодарности

Авторы выражают искреннюю признательность сотрудникам Республиканского центра судебной экспертизы МЮ РУз Р.К. Ахмедовой, ГЭКЦ МВД РУз Т.Х. Эровой и Х.Ю. Примухамедовой за предоставление биообразцов и их хроматографическому анализу.

## Финансирование работы

Работа выполнена в рамках научно-исследовательской тематики, финансируемой из бюджета Республики Узбекистан.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] A.G. Harrison. *Chemical Ionization Mass Spectrometry*, 2nd ed. (CRC Press, Boca Raton, Florida, 1992)
- [2] G.W. Wood. *Mass Spectrom. Rev.*, **1**, 63 (1982). DOI: 10.1002/mas.1280010106
- [3] M. Barber, R.S. Bordoli, R.D. Sedgwick, A.N. Tyler. *Nature*, **293**, 270 (1981). DOI: 10.1038/293270a0
- [4] D.J. Surman, J.C. Vickerman. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **398**, 324 (1981). DOI: 10.1039/C39810000324
- [5] M.L. Vestal. *Mass Spectrom. Rev.*, **3**, 447 (1983). DOI: 10.1002/mas.1280020403
- [6] D.I. Carroll, I. Dzidic, R.N. Stillwell, K.D. Haegele, E.C. Horning. *Anal. Chem.*, **47** (14), 2369 (1975). DOI: 10.1021/ac60364a031
- [7] M. Yamashita, J.B. Fenn. *J. Phys. Chem.*, **88** (20), 4451 (1984). DOI: 10.1021/j150664a002
- [8] L. Bi, A. Habib, L. Chen, T. Xu, L. Wen. *Talanta*, **222**, 121673 (2021). DOI: 10.1016/j.talanta.2020.121673
- [9] D.T. Usmanov, K.M. Mandal, K. Hiraoka, S. Ninomiya, H. Wada, M. Matsumura, S. Sanada-Morimura, H. Nonami, Sh. Yamabe. *Food Chem.*, **260**, 53 (2018). DOI: 10.1016/j.foodchem.2018.04.003
- [10] D.S. Lho, H.S. Shin, B.K. Kang, J. Park. *J. Anal. Toxicol.*, **14** (2), 73 (1990). DOI: 10.1093/jat/14.2.73
- [11] E. Lendoiro, C. Jiménez-Morigosa, A. Cruz, M. Páramo, M. López-Rivadulla, A. de Castro. *Drug Test Anal.*, **9** (1), 96 (2016). DOI: 10.1002/dta.1948
- [12] Sy-Ch. Cheng, Y-D. Tsai, C-W. Lee, B-H. Chen, J. Shiea. *J. Food Drug Anal.*, **27** (2), 451 (2019). DOI: 10.1016/j.jfda.2018.12.005
- [13] M. Concheiro, M. Castaneto, R. Kronstrand, M.A. Huestis. *J. Chromatogr. A*, **1397**, 32 (2015). DOI: 10.1016/j.chroma.2015.04.002
- [14] H. Nie, X. Li, Z. Hua, W. Pan, Y. Bai, X. Fu. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **30** (S1), 141 (2016). DOI: 10.1002/rcm.7629
- [15] A. Stachniuk, E. Fornal. *Food Anal. Method*, **9** (6), 1654 (2016). DOI: 10.1007/s12161-015-0342-0
- [16] Электронный ресурс. Режим доступа: <http://webbook.nist.gov>
- [17] H.H. Maurer, K. Pflieger, A.A. Weber. *Mass Spectral and GC Data of Drugs, Poisons, Pesticides, Pollutants, and Their Metabolites*, 5th ed. (John Wiley & Sons, USA, 2016)
- [18] Ю.А. Золотов. *Проблемы аналитической химии. Внелабораторный химический анализ* (Наука, М., 2010), т. 13.
- [19] L.M. Fytche, M. Hupé, J.B. Kovar, P. Pilon. *J. Forensic Sci.*, **37** (6), 1550 (1992). DOI: 10.1520/JFS13346J
- [20] L. Li, T-Ch. Chen, Y. Ren, P.I. Hendricks, R.G. Cooks, Z. Ouyang. *Anal. Chem.*, **86** (6), 2909 (2014). DOI: 10.1021/ac403766c
- [21] L. Gao, Q. Song, G.E. Patterson, R.G. Cooks. *Anal. Chem.*, **78** (17), 5994 (2006). DOI: 10.1021/ac061144k
- [22] G. Patterson, J. Grossenbacher, M. Wells, A. Keil, M. Gregory. *Proceedings of the 55th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics* (Indianapolis, IN, 2007)
- [23] J.A. Contreras, J.A. Murray, S.E. Tolley, J.L. Oliphant, H.D. Tolley, S.A. Lammert, E.D. Lee, D.W. Later, M.L. Lee. *J. Am. Soc. Mass Spectr.*, **19** (10), 1425 (2008). DOI: 10.1021/jasms.8b03064
- [24] L. Gao, A. Sugiarto, J.D. Harper, R.G. Cooks, Z. Ouyang. *Anal. Chem.*, **80** (19), 7198 (2008). DOI: 10.1021/ac801275x
- [25] В.И. Капустин, А.П. Коржавый. *ПТЖ*, **4** (2), 3 (2016).
- [26] U.Kh. Rasulev, E.Ya. Zandberg. *Prog. Surf. Sci.*, **28** (3–4), 181 (1988). DOI: 10.1016/0079-6816(88)90003-2
- [27] T. Fujii. *Eur. Mass Spectr.*, **2** (5), 263 (1996). DOI: 10.1255/ejms.73
- [28] U.Kh. Rasulev, U. Khasanov, V.V. Palitsin. *J. Chromatogr. A*, **896** (1–2), 3 (2000). DOI: 10.1016/S0021-9673(00)00458-1
- [29] A. Ishii, K. Watanabe-Suzuki, H. Seno, O. Suzuki, Y. Katsumata. *J. Chromatogr. B*, **776** (1), 3 (2002). DOI: 10.1016/s1570-0232(02)00183-6
- [30] D.T. Usmanov, Sh.Dj. Akhunov, U. Khasanov, V.M. Rotshteyn, B.Sh. Kasimov. *Eur. Mass Spectr.*, **26** (2), 153 (2020). DOI: 10.1177/1469066719875655
- [31] И.А. Буряков, Е.В. Крылов, А.Л. Макасы, Э.Г. Назаров, В.В. Первухин, У.Х. Расулев. *ЖАХ*, **48** (1), 156 (1993).
- [32] U.Kh. Rasulev, S.S. Iskhakova, U. Khasanov, A.V. Mikhalin. *Int. J. Ion Mob. Spectr.*, **4**, 212 (2001).

- [33] S.S. Iskhakova, A.V. Mikhailin, U.Kh. Rasulev, Ya.R. Sagatov, U. Khasanov. ЖАХ, **59**, 58 (2004).  
DOI: 10.1023/B:JANC.0000011668.20677.d1
- [34] Н.М. Попова, Л.В. Бабенкова, Г.А. Савельева, Ю.Г. Кульевская, Н.Г. Смирнова, В.К. Солнышкова. *О современном методе термодесорбции и его использовании в адсорбции и катализе* (Наука, Алма-Ата, 1985)
- [35] С.С. Исхакова, У. Хасанов, У.Х. Расулев, Д.Т. Усманов. Письма в ЖТФ, **46** (24), 23 (2020).  
DOI: 10.21883/PJTF.2020.24.50423.18458 [S.S. Iskhakova, U. Khasanov, U.Kh. Rasulev, D.T. Usmanov. Tech. Phys Lett., **46** (12), 1231 (2020). DOI: 10.1134/S1063785020120196]
- [36] А.Ш. Раджабов, С.С. Исхакова, Д.Т. Усманов. ЖТФ, **91** (12), 1893 (2021).  
DOI: 10.21883/JTF.2021.12.51753.164-21
- [37] Н.В. Веселовская, А.Е. Коваленко, И.П. Папазов, К.А. Галузин, И.В. Москаль, Н.И. Шибанова. *Наркотики. Свойства, действие, фармакокинетика, метаболизм* (Нарконет, М., 2008)