



Быстрая идентификация сильнодействующих веществ с помощью портативного ГХ/МС Torion T-9

Введение

Незаконное использование сильнодействующих веществ приводит к необходимости совершенствовать способы их идентификации и контроля. Газовая хроматомасс-спектрометрия (ГХ/МС) является одним из самых востребованных методов для идентификации сильнодействующих веществ в криминалистике и токсикологии. Новейшие разработки и миниатюризация приборов ГХ/МС делают этот метод доступным в полевых условиях, когда требуется идентификация сильнодействующих веществ на месте. В данной статье описывается идентификация 16-ти сильнодействующих веществ, вызывающих зависимость, менее чем за 10 минут с использованием портативного газового хроматомасс-спектрометра Torion® T-9 от компании PerkinElmer в сочетании с устройством (шприцом) для отбора и ввода пробы Custodion® Coiled Microextraction (CME).

Технология ГХ/МС Torion T-9

Первоначальная система и ее применимость для анализа в полевых условиях были описаны ранее в литературе [1,2]. Недавно портативную ГХ-МС систему улучшили, заменив обычную капиллярную колонку на колонку низкой термальной массы (low thermal mass - LTM), которая нагревается прямым электрическим нагревом, а не с помощью конвекции. Данная технология практически исключает непрогретые области колонки, благодаря чему, хроматографическое разделение пиков улучшается.

В масс-спектрометре применяется тороидальная ионная ловушка, которая хорошо подходит для миниатюризации, в отличие от других типов масс-анализаторов. Новая конфигурация ионной ловушки обеспечивает низкий уровень шума, высокую чувствительность и хорошее качество спектров. Масс-анализатор с ионной ловушкой нагревается до ~175-210 °С в зависимости от целевых аналитов и работает в условиях вакуума. Благодаря этому электроды остаются чистыми в течение длительного времени, что минимизирует обслуживание прибора.

Для более достоверной идентификации анализируемых веществ совместно со встроенной спектральной библиотекой используются индексы удерживания. Обработка полученных данных упрощается благодаря встроенным алгоритмам деконволюции (алгоритмы автоматической обработки хроматограммы и спектров), которые обеспечивают надежную идентификацию в сложных смесях даже тех случаях, когда аналиты элюируются совместно. Использование дополнительных «внешних» библиотек, например, NIST позволяет максимально увеличить достоверность получаемых данных.

За подробным описанием технологии ГХ/МС Torion T-9 и ее применением обратитесь, пожалуйста, к ссылкам [3,4].

Подготовка и анализ проб

Растворы стандартных образцов в метаноле (1.0 мг/мл) были приобретены в Cerilliant®, Round Rock, Texas. Стандартный раствор 16 анализируемых компонентов был приготовлен путем смешения соответствующих аликвот в метаноле. Концентрация каждого компонента в стандартном растворе равна 60 мкг/мл.

Образец вводился в инжектор хроматографа с помощью шприца Custodion® Coiled Microextraction (СМЕ). На рисунке 1(А) представлена конструкция шприца СМЕ. Конструкция шприца подобна автоматической шариковой ручке. При нажатии на кнопку в торце шприца, из иглы выдвигается деактивированная спиральная проволочная нить из нержавеющей стали.

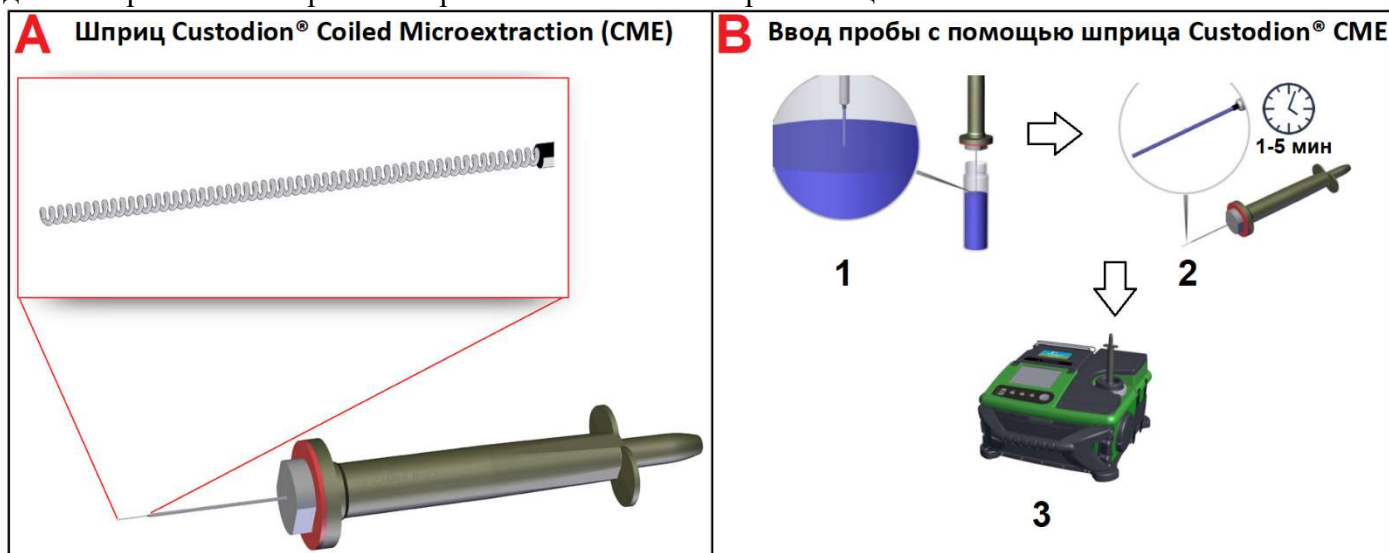


Рисунок 1 (А, В). Шприц Custodion® СМЕ(А) и ввод пробы с в портативных ГХ/МС помощью шприца Custodion® СМЕ (В).

Образец наносился на спиральную нить двумя способами:

Вариант 1. Непосредственное нанесение фиксированного объема раствора на спиральную проволочную нить шприца СМЕ с помощью классического хроматографического шприца объемом 10 мкл.

Вариант 2. Погружением спирали в раствор (рисунок 1В).

После нанесения раствора на спиральную нить шприца Custodion® СМЕ метанол с нее испаряли при комнатной температуре в течение 1 – 5 минут. Для ускорения испарения может применяться обычный бытовой вентилятор. После испарения растворителя вводили СМЕ нить (шприц) в инжектор портативного ГХ/МС и выдерживали в инжекторе в течение 20 секунд.

Использование хроматографического шприца позволяет наносить на спираль СМЕ разные фиксированные объемы испытуемого раствора (0.5 – 10 мкл) с хорошей воспроизводимостью. Для больших объемов (5 – 10 мкл) требуется более продолжительное время испарения (3 – 5 минут).

При погружении спирали СМЕ в раствор испытуемого образца за счет поверхностного натяжения на нее отбирается приблизительно 0.5 мкл раствора (Стадия 1, рисунок 1В). При этом время испарения было практически постоянным – около 1 минуты (Стадия 2, рисунок 1В). После испарения растворителя вводили СМЕ нить (шприц) в инжектор портативного ГХ/МС и выдерживали в инжекторе в течение 20 секунд. (Стадия 3, рисунок 1В).

Хроматографические условия и параметры масс-спектрометра приведены таблице 1.

Таблица 1. Хроматографические условия и параметры масс-спектрометра.

Хроматографические условия	
Ввод пробы в инжектор	шприц Custodion® CME
Деление потока	без деления потока
Газ-носитель	гелий, 0.2 мл/мин
Температура инжектора	275 °С
Колонка	МХТ® -5 (5%дифенил/95%-диметилполисилоксан) 5 м x 0.1 мм x 0.4 мкм
Начальная температура колонки	40 °С в течение 20 сек
Скорость нагрева колонки	1.25 °С/сек
Конечная температура колонки	300 °С в течение 147 с
Общее время анализа	375 сек
Параметры масс-спектрометра	
Масс-анализатор	Тороидальная ионная ловушка
Ионизация	Электронная ионизация (EI)
Температура МС	160 °С
Диапазон масс	45-500 amu (а.е.м.)
Скорость сканирования	10-15 сканирований в секунду
Детектор	Электронный умножитель

Обсуждение результатов

На рисунке 2А показана хроматограмма анализа стандартного раствора 16 сильнодействующих веществ в режиме полного ионного тока (концентрация каждого аналита 60 мкг/мл), полученная после прямого нанесения 5 мкл раствора на спираль CME. Список компонентов в порядке их выхода (времен удерживания) указан в таблице 2. Двенадцать из шестнадцати аналитов имеют индивидуальные времена удерживания, а пики десяти соединений полностью разделены.

Две пары аналитов (гидрокодон / морфин и каннабинол / гидроморфон) элюируются совместно (рисунок 2В), однако их масс-спектры существенно различаются, что позволяет идентифицировать их с применением встроенного алгоритма деконволюции.

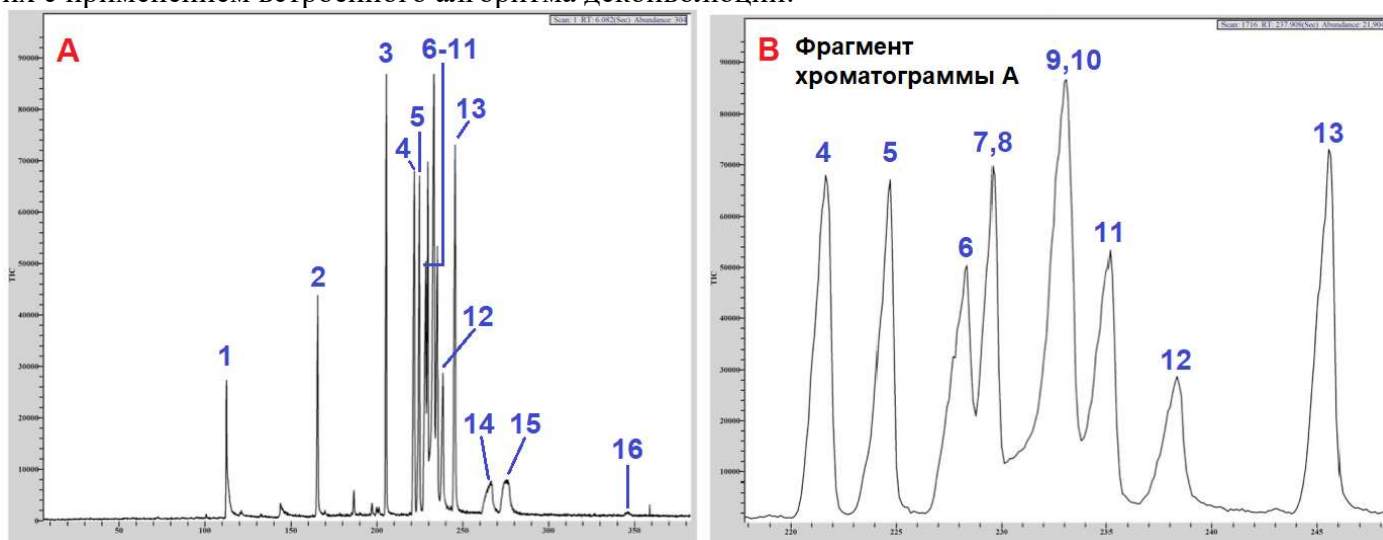


Рисунок 2 (А, В). Хроматограмма стандарта 16 сильнодействующих веществ в режиме полного ионного тока (концентрация каждого аналита 60 мкг/мл), полученная после прямого нанесения 5 мкл раствора на спираль CME.

Таблица 3. Список анализируемых веществ в порядке их выхода (времен удерживания).

1. Метамфетамин	5. Кодеин	9. Каннабинол	13. Фентанил
2. Тапентадол	6. Диазепам	10. Гидроморфон	14. Клоназепам
3. Метадон	7. Гидрокодон	11. Оксикодон	15. Алпразолам
4. Каннабидиол	8. Морфин	12. Оксиморфон	16. Бупренорфин

В случае отбора пробы погружением CME в раствор испытуемого образца, как описано выше, отбирается около 0.5 мкл раствора. В этом случае количество вещества, попадающего в инжектор хроматографа в 10 раз меньше, поэтому достоверная идентификация некоторых пиков становится

затруднительной, особенно в отношении пиков с большими временами удерживания (клоназепам, алпразолам и бупренорфин) см. рисунок 3.

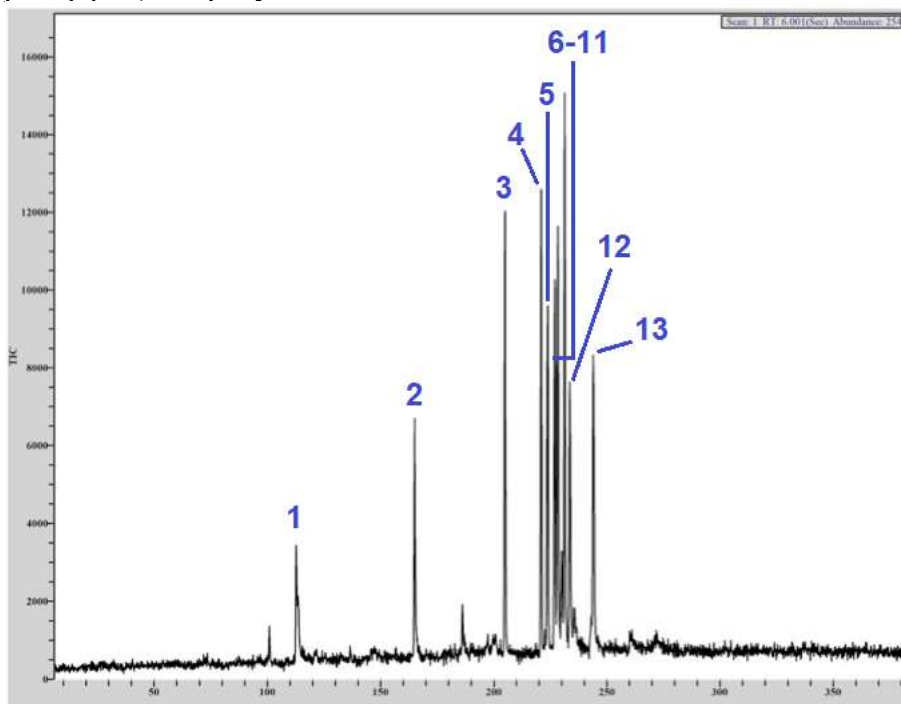


Рисунок 3. Хроматограмма стандарта 16 сильнодействующих веществ в режиме полного ионного тока (концентрация каждого аналита 60 мкг/мл), полученная после погружения спирали СМЕ в стандартный раствор (Вариант 2, рисунок 1В).

Способ отбора проб путем погружения спирали СМЕ в анализируемый раствор (Вариант2) намного проще и занимает меньше времени, но в то же время требует большей концентрации аналитов (примерно в 10 раз) по сравнению с нанесением фиксированного объема раствора (Вариант 1).

Аналогичный подход для экспресс анализа сильнодействующих веществ с помощью портативного ГХ/МС Toirion T-9 использовался в статье [5]. В данной работе авторами совместно с Отделением криминалистической экспертизы, лаборатории по контролю здравоохранения и охраны окружающей среды штата Мэн и Управлению по борьбе с наркотиками штата Мэн была изучена возможность экспресс анализа 45 сильнодействующих веществ с помощью портативного ГХ/МС Toirion T-9.

На рисунке 6 представлена хроматограмма реального образца из криминалистической лаборатории, содержащего кофеин и кокаин.

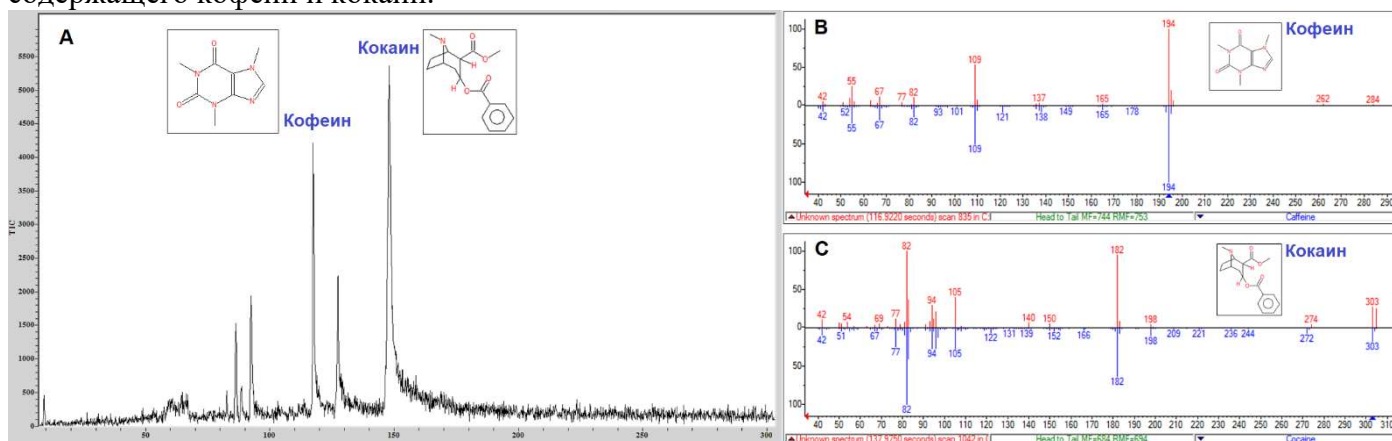


Рисунок 4 (А-С). Хроматограмма полного ионного тока образца криминалистической лаборатории, содержащего кофеин и кокаин (А). Репрезентативный масс-спектр кофеина (В). Репрезентативный масс-спектр кокаина (С).

Заклучение

В данной работе и статьях [5,6] показано, что портативный ГХ/МС Torion T-9 может успешно использоваться для экспресс анализа сильнодействующих веществ в полевых условиях. Как правило, суммарное время анализа, включая подготовку пробы и обработку результатов, не превышает 10 мин.

Список литературы.

1. Hand-Portable Gas Chromatograph-Toroidal Ion Trap Mass Spectrometer (GC-TMS) for Detection of Hazardous Compounds; J. A. Contreras et.al., Journal of American Society of Mass Spectrometry, Vol 19, Issue 10, p 1425–14, (2008).
2. Trace Analysis in the Field Using Gas Chromatography-Mass Spectrometry; T. V. Truong et.al., Scientia Chromatographica, 6(1):13-26, (2014).
3. Torion T-9 Portable GC/MS Product Note, https://www.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/PRD_Torion-T-9-GCMS_012311B_01.pdf
4. The Applicability of Field-Portable GC–MS for the Rapid Sampling and Measurement of High-Boiling-Point Semivolatile Organic Compounds in Environmental Samples, T.V. Truong, N. L. Porter, E. D. Lee, and R. J. Thomas, Spectroscopy Magazine, Current Trends in Mass Spectrometry, 14 (3), 20-26, (2016).
5. PerkinElmer Application Note / The Benefits of a Portable Gas Chromatograph Ion Trap Mass Spectrometer for the Identification of Controlled Substances in Seized Street Drugs; Heather Dyer et.al.
6. PerkinElmer Application Note / Rapid In-Field Screening for Fentanyl Analogs Using Coiled Microextraction and Portable GC/MS; Zachary Lawton et.al.

Scheltec авторизованный дистрибьютор PerkinElmer в странах СНГ, Грузии и Монголии
<http://www.scheltec.ru>

PerkinElmer, Inc.
940 Winter Street
Waltham, MA 02451 USA
P: (800) 762-4000 or
(+1) 203-925-4602
www.perkinelmer.com



For a complete listing of our global offices, visit www.perkinelmer.com/ContactUs

Copyright ©2017-2019, PerkinElmer, Inc. All rights reserved. PerkinElmer® is a registered trademark of PerkinElmer, Inc. All other trademarks are the property of their respective owners.