

**ФИЗИКА–ТЕХНИКА ИНСТИТУТИ, ИОН–ПЛАЗМА ВА ЛАЗЕР  
ТЕХНОЛОГИЯЛАРИ ИНСТИТУТИ, САМАРҚАНД ДАВЛАТ  
УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ  
DSc.27.06.2017.ҒМ/Т.34.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

---

**ИОН–ПЛАЗМА ВА ЛАЗЕР ТЕХНОЛОГИЯЛАРИ ИНСТИТУТИ**

**УСМАНОВ ДИЛШАДБЕК ТУРСУНБАЕВИЧ**

**ҚИЙИН УЧУВЧИ ОРГАНИК БИРИКМАЛАРНИ ЮҚОРИ  
СЕЗГИРЛИКДА АНИҚЛАШ ВА ЎРГАНИШНИНГ ИОНЛАШИШ  
УСУЛЛАРИНИ РИВОЖЛАНТИРИШ**

**01.04.04 – Физик электроника**

**ФИЗИКА-МАТЕМАТИКА ФАНЛАРИ ДОКТОРИ (DSc) ДИССЕРТАЦИЯСИ  
АВТОРЕФЕРАТИ**

**ТОШКЕНТ – 2018**

**Докторлик (DSc) диссертацияси автореферати мундарижаси**

**Оглавление автореферата докторской (DSc) диссертации**

**Contents of the of Doctoral (DSc) Dissertation Abstract**

**Усманов Дилшадбек Турсунбаевич**

Қийин учувчи органик бирикмаларни юқори сезгирликда аниқлаш ва ўрганишнинг ионлашиш усуллари ривожлантириш ..... 3

**Усманов Дилшадбек Турсунбаевич**

Развитие ионизационных методов высокочувствительного обнаружения и анализа труднолетучих органических соединений ..... 27

**Usmanov Dilshadbek Tursunbaevich**

Development of ionization methods for highly sensitive detection and analysis of less-volatile organic compounds ..... 53

**Эълон қилинган ишлар рўйхати**

Список опубликованных работ  
List of published scientific works ..... 57

**ФИЗИКА–ТЕХНИКА ИНСТИТУТИ, ИОН–ПЛАЗМА ВА ЛАЗЕР  
ТЕХНОЛОГИЯЛАРИ ИНСТИТУТИ, САМАРҚАНД ДАВЛАТ  
УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ  
DSc.27.06.2017.ҒМ/Т.34.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

---

**ИОН–ПЛАЗМА ВА ЛАЗЕР ТЕХНОЛОГИЯЛАРИ ИНСТИТУТИ**

**УСМАНОВ ДИЛШАДБЕК ТУРСУНБАЕВИЧ**

**ҚИЙИН УЧУВЧИ ОРГАНИК БИРИКМАЛАРНИ ЮҚОРИ  
СЕЗГИРЛИКДА АНИҚЛАШ ВА ЎРГАНИШНИНГ ИОНЛАШИШ  
УСУЛЛАРИНИ РИВОЖЛАНТИРИШ**

**01.04.04 – Физик электроника**

**ФИЗИКА-МАТЕМАТИКА ФАНЛАРИ ДОКТОРИ (DSc) ДИССЕРТАЦИЯСИ  
АВТОРЕФЕРАТИ**

**ТОШКЕНТ – 2018**

**Фан доктори (DSc) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий Аттестация комиссиясида B2018.1.DSc/FM96 рақам билан рўйхатга олинган.**

Докторлик диссертацияси Ион-плазма ва лазер технологиялари институтида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгашнинг веб-саҳифасида (fti.uz) ва «ZiyoNet» Ахборот таълим порталида (www.ziyounet.uz) жойлаштирилган.

**Илмий маслаҳатчи:** **Ашуров Хатам Бахронович**  
техника фанлари доктори, катта илмий ходим

**Расмий оппонентлар:** **Эрвье Юрий Юрьевич**  
физика-математика фанлари доктори, доцент  
(Россия Федерацияси)

**Ташатов Алланазар Каршиевич**  
физика-математика фанлари доктори, доцент

**Исаханов Зинаобидин Абилпейзович**  
физика-математика фанлари доктори, катта илмий ходим

**Етакчи ташкилот:** **Тошкент давлат техника университети**

Диссертация ҳимояси Физика-техника институти, Ион плазма ва лазер технологиялари институти, Самарқанд давлат университети ҳузуридаги илмий даражалар берувчи DSc.27.06.2018.FM/T.34.01 рақамли Илмий кенгашнинг 2018 йил «\_\_\_» \_\_\_\_\_ соат \_\_\_\_\_ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100084, Тошкент шаҳри, Бодомзор йўли кўчаси, 2б-уй. Тел./факс: (99871) 235-42-91, e-mail: ftikans@uzsci.net, Физика-техника институти мажлислар зали).

Докторлик диссертацияси билан Физика-техника институти Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин ( \_\_\_ рақам билан рўйхатга олинган). Манзил: 100084, Тошкент шаҳри, Бодомзор йўли кўчаси, 2б-уй, Физика-техника институти. Тел./факс: (99871) 235-30-41.

Диссертация автореферати 2018 йил «\_\_\_» \_\_\_\_\_ куни таркатилди.  
(2018 йил «\_\_\_» \_\_\_\_\_ даги \_\_\_\_\_ рақамли реестр баённомаси)

**Н.Р. Авезова**

Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш  
раиси, т.ф.д., катта илмий ходим

**О.А. Абдулхаев**

Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш  
илмий котиби, физика- математика фанлари  
фалсафа доктори

**А.Абдурахманов**

Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш  
кошидаги илмий семинар раиси, т.ф.д.,  
профессор

## **КИРИШ (докторлик (DSc) диссертациясининг аннотацияси)**

**Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати.** Жаҳон миқёсида бугунги кунда жадал ривожланаётган физик электроника соҳасида муҳим физикавий-кимёвий муаммолардан бири кўп атомли молекулаларни қизиқ турган сиртдаги адсорбциясини ҳамда газли фазада содир бўлаётган физик-химик жараёнларни чуқур тушуниш муҳим аҳамият касб этмоқда. Амалий жиҳатдан қийин учувчи органик моддалар, шу жумладан, наркотик ва портловчи моддаларни юқори сезгирликда ва тез аниқлаш усуллари ишлаб чиқиш ва ривожлантириш жаҳон илмий ҳамжамиятининг долзарб вазифасидир. Қаттиқ таъсир қилувчи табиий ва наркотик моддаларнинг ноқонуний айланиш муаммоси ҳам долзарбдир ва у жаҳон ҳамжамиятини ривожланишига катта тўсқинлик қилмоқда.

Ҳозирги кунда жаҳонда қийин учувчи органик моддаларни, шу жумладан, наркотик ва портловчи моддаларни юқори сезгирликда ва танловчанликда реал вақт давомида аниқлаш усуллари ишлаб чиқиш, ҳамда уларнинг ионлашиш механизмларини ва физикавий-кимёвий параметрларини вакуум ва атмосфера босими шароитида аниқлашга катта аҳамият берилмоқда. Бу борада мақсадли илмий тадқиқотларни, жумладан, қуйидаги илмий изланишларни амалга ошириш муҳим вазифалардан бири бўлиб ҳисобланади: опиат молекулаларининг адсорбциясини, уларнинг сиртдаги кимёвий ўзгаришларини, кўп атомли молекулаларнинг десорбциясини, жумладан, ионларнинг термодесорбцияси – сирт ионлашишни тадқиқ қилиш; янги юқори самарадорликка эга десорбцион усулларни ишлаб чиқиш ва ривожлантириш; янги ультра сезгирликка эга бўлган портловчи ва наркотик моддаларнинг ионлашиш манбаларини ишлаб чиқиш; электроспрей жараёнида қийин учувчи органик ионларнинг ҳосил бўлиш вақт характеристикаларини тадқиқ қилиш; зондли электроспрей усулининг аналитик имкониятларини тадқиқ қилиш ва ривожлантириш.

Ўзбекистон Республикасида физик электроника соҳасида, хусусан масс-спектрометрия соҳасида катта илмий-тадқиқот ишлари амалга оширилган, жумладан, ионлашаётган кўп атомли молекулаларнинг хоссалари ва уларнинг сирт билан ўзаро таъсирлашиш жараёнларини аниқловчи ионлашиш услублари ривожлантирилган; физиологик актив органик бирикмаларнинг из қолдиқларини газоаналитик асбобсозликда янги йўналиш очиб берган юқори сезгирликда ва танловчанликда аниқловчи усуллар ва асбоблар ишлаб чиқилган. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантиришнинг Ҳаракатлар стратегиясида илмий-тадқиқот ва инновацион фаолиятларни рағбатлантириш, илмий-инновацион ютуқларни амалиётга татбиқ этишнинг самарали механизмларини ишлаб чиқиш вазифалари кўрсатиб ўтилган. Шунга кўра ҳозирги кундаги долзарб муаммолардан бири бу қийин учувчи органик бирикмаларнинг ҳар хил муҳитларда содир бўлаётган турли жараёнларни механизмларини тадқиқ қилиш ва бу бирикмаларни юқори сезгирликда қайд қилиш муҳим вазифалардан бири ҳисобланади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2015 йил 15 декабрдаги ПҚ-1442-сон «2011-2015 йилларда Ўзбекистон Республикасининг индустриясини ривожлантиришнинг устивор йўналишлари тўғрисида», 2017 йил 17 февралдаги ПҚ-2789-сон «Фанлар Академияси фаолияти, илмий тадқиқот ишларини ташкил этиш, бошқариш ва молиялаштиришни янада такомиллаштириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги Қарорлари, 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «2017-2021 йилларда Ўзбекистон Республикасини ривожлантирининг бешта устивор йўналиши бўйича Ҳаракатлар Стратегиясини келгусида амалга ошириш чоралари тўғрисида»ги Фармони, Ўзбекистон Республкаси Вазирлар Маҳкамасининг 2015 йил 12 ноябрдаги 330-сон «Ўзбекистон Республикасига олиб кириш, олиб чиқиб кетиш ва ҳудудидан наркотик, психотроп моддаларни олиб ўтиш қоидалари ва уларнинг ноқонуний айланишини назоратга олиш» Қарори ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишга ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

**Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланиши устувор йўналишларига мослиги.** Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялари ривожланишининг: V. «Қишлоқ хўжалиги, биотехнология, экология ва атроф муҳитни ҳимоя қилиш» ва VI. «Тиббиёт ва фармакология» устувор йўналишларига мувофиқ бажарилди.

**Диссертация мавзуси бўйича хорижий илмий-тадқиқотлар шарҳи<sup>1</sup>.** Наркотик ва портловчи моддаларни, пестицидларни, доривор аралашмаларни ва реал намуналарни, пептид ва оксилларни юқори сезгирлик ва танловчанликда аниқлаш, шунингдек, ҳар хил муҳитларда содир бўлаётган физик-кимёвий жараёнларни тадқиқ қилиш жаҳоннинг етакчи марказларида ва олий таълим муассасаларида, жумладан: Пердью университети (АҚШ), Ок-Ридж миллий лабораторияси (АҚШ), Яманаши университети (Япония), Хитачи компаниясининг илмий лабораториялари (Япония, Буюкбритания), Хитой технология университети (Хитой Халқ Республикаси), Шарқий Хитой технология институти (Хитой Халқ Республикаси), Цинхуа университети (Хитой Халқ Республикаси), Сунь Ят-Сен Миллий университети (Тайвань), Сёдзон университети (Жанубий Корея), Швейцария олий техника мактаби (Швейцария), Кранфилд университети (Буюкбритания) ва Макс Планк номидаги кимё институти (Германия)да олиб борилмоқда.

Қийин учувчи органик бирикмалар, шу жумладан наркотик ва портловчи моддаларни тадқиқ қилишда жаҳон миқёсида долзарб муаммолар ҳал қилинган ва қуйидаги муҳим илмий натижалар олинган: наркотик ва портловчи моддалар, пестицидлар, доривор аралашмаларни ва реал намуналарни юқори сезгирликда аниқлаш ва таҳлил қилишнинг десорбцияли электроспрей ионлаштириш усули ишлаб чиқилган; тадқиқ қилинаётган моддаларнинг десорбцияланиш механизмлари ва ион-молекуляр реакциялари аниқланган (Пердью университети, АҚШ); термик ионлаштириш усули

---

<sup>1</sup>Диссертация мавзуси бўйича хорижий илмий-тадқиқотлар шарҳи: <https://worldwidescience.org/topicpages/m/mass+spectrometric+methods.html> ва бошқа манбалар асосида амалга оширилди.

асосида наркотик ва портловчи моддалар тадқиқи учун атмосфера босим шароитида ишлайдиган усуллар ишлаб чиқилган (Ок-Ридж миллий лабораторияси, АҚШ); пестицид моддаларини озик-овқат маҳсулотларида тез ва юқори самандорликда аниқлаш учун атмосфера босимидаги милтиллама разрядли масс-спектрометрик услуби қўлланилган (Швейцария олий техника мактаби, Швейцария).

Ҳозирги вақтда жаҳонда қийин учувчи органик бирикмаларни юқори сезгирликда аниқлаш ва таҳлил қилиш асбобларини, усулларини ишлаб чиқиш ва ривожлантириш ҳамда бу бирикмаларнинг физикавий – кимёвий параметрларини тадқиқ қилиш борасида қатор, жумладан, қуйидаги йўналишларда илмий тадқиқотлар олиб борилмоқда: портловчи ва наркотик моддаларни реал вақтларда юқори сезгирликда аниқловчи ультра сезгирликка эга ионлашиш усулларини ишлаб чиқиш; атмосфера босими шароитида бу моддаларнинг ион-молекуляр реакцияларини аниқлаш; кичик ўлчамдаги ионлар манбаларини кўчиб (мобил) юрадиган масс-спектрометрлар учун ишлаб чиқиш; пептидлар ва оксилларнинг кўп зарядли ионларининг табиатини аниқлаш учун тадқиқотлар ўтказиш ҳамда реал намуналарнинг тез ва юқори сезгирликда қўшимчаларини аниқлаш.

**Муаммонинг ўрганилганлик даражаси.** Ҳозирги вақтда опиатлар, наркотиклар, портловчи моддалар, пестицидлар, пептидлар ва оксиллар масс-спектрометрик усуллар: электронлар, фотонлар билан ионлаштириш; тезлатилган ионлар ва атомлар дастаси билан; кимёвий ионлаштириш, лазер ва спрей усуллари билан вакуум ва атмосфера босимида текширилган.

Р.Б. Коди, Ж.А. Ларами, Ж.М. Нилес, Х.Д. Дарст муаллифларнинг ишларида реал вақт тартибида бевосита таҳлил қилиш услуби билан қуйидаги нитро портловчи моддалар: нитроглицерин, тринитротолуол, гексоген, ноорганик портловчи моддалар яъни аммоний нитрати, перхлоратлар ва азидлар, ҳамда перексидлар - ацетон перексиди ва гексаметилентрипероксиддиамин аниқланган. Портловчи моддаларнинг ионлашиш механизм қонуниятлари очилган. Тадқиқ қилинган портловчи моддаларнинг аниқланиш чегаралари пикограмм даражасини ташкил қилган. Аммо, бу ишда гелий газ ионлаштирувчи газ реагент сифатида ишлатилган ва бу реал вақт давомида услубнинг амалиётга тадбиғини қийинлаштиради.

Ш. Зитрин ва Ж. Юнон муаллифларнинг ишларида опийнинг кимёвий ионлашиш масс-спектрида бешта асосий опийни ташкил қилувчи алкалоидлари яъни морфин, наркотин, кодеин, папаверин ва тебаин аниқланган. Кимёвий ионлашишда изобутан 0.2-0.5 мм симоб устуни босимида ва сув 0.05 – 0.07 мм симоб устуни босимдаги реагентлар қўлланилган. Ионлашиш манбасининг ҳарорати 155-200°C ораликда ва зонднинг ҳарорати 90-160°C ораликда бўлган. Опийнинг кимёвий ионлаштириш масс-спектрида  $m/z$  220 массали ион асосий ион чизиғи бўлган ва бу ион наркотин молекуляр ионнинг парчаланишидан ҳосил бўлган.

М. Вилм, М. Ман муаллифларнинг ишларида диэлектрик тўсиқли разрядли ионлашиш манбаси нано-суюқлиги хроматография усули билан бириктирилган. Намуналарнинг аниқлаш ва уларни миқдорий аниқлаш юқори ажратувчанликдаги орбитрап масс-спектрометрида тўлиқ сканлаш

шароитида қилинган. Нано-суюқлики хроматография тизими озик-овқат маҳсулотларини таҳлил қилишда кам ишлатилишига қарамасдан, диэлектрик тўсиқли разрядли ионлашиш манбаси нано-суюқлики хроматография усули билан бириктирилган тизим пестицидларни бу маҳсулотларда таҳлил қилишда фавқулдда юқори сезгирликни, яъни 10 пг/мл ни намойиш қилган. «Тез, қулай, арзон, самарали, ишончли ва хавфсиз» ёндашиш билан ажратиб олинган озик-овқат маҳсулотлари, олмалар ва болалар озуқалари намуналари таҳлили бу усул билан муваффақиятли синовдан ўтган. Натижалар кўрсатганки, диэлектрик тўсиқли разрядли ионлашиш манбаси нано-суюқлики хроматография усули билан бириктирилган тизим юқори сезгирлиги ва натижаларнинг такрорийлиги доимий пестицидлар таҳлилинини яхшилашга қодирлиги аниқланган.

Бу тадқиқотларга қарамай қийин учувчи органик бирикмаларнинг, жумладан наркотик ва портловчи моддаларнинг ҳар хил муҳитларда кечадиган физикавий-кимёвий жараёнларини тадқиқ қилиш ва уларнинг реал вақт давомида аниқлаш учун тезкор, юқори сезгирлик ва аниқлик билан аниқловчи десорбцион ва деструктивсиз масс-спектрометрик усулларни ишлаб чиқиш ва ривожлантириш долзарблигича қолмоқда.

**Тадқиқотнинг диссертация бажарилган олий таълим ёки илмий-тадқиқот муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари режалари билан боғлиқлиги.** Диссертация иши Ион-плазма ва лазер технологиялари институтнинг: № ФА-Ф2-Ф094 «Кўпатомли зарраларнинг қаттиқ жисм сирти билан ўзаро таъсири: мувозанатли адсорбцион процесс ва сирт ионлашувидан то иккиламчи-эмиссион ночизиқли ноаддитив эффектлар» (2008-2012) лойиҳаси доирасида, «Кўпатомли зарраларни қаттиқ жисм сирти билан таъсири» (2012-2016), № ФА-А15-Ф128 «Атмосфера шароитида ишлайдиган термодесорбцион сиртий-ионлашув газанализаторини яратиш ва унинг ёрдамида психотроп препаратлар, пестицидлар ва бошқа физиологик актив моддаларни бионамуналар ва криминалистик материаллар, атроф муҳитни сақлаш объектларида, ҳамда озик овқатларда миқдорий аниқлаш технологиясини яратиш» (2009-2011) тадқиқотлари доирасида бажарилган.

**Тадқиқотнинг мақсади** қийин учувчан органик бирикмаларни вакуум ва атмосфера босимида юқори сезгирликда аниқлаш ва таҳлил қилишнинг янги ионлашув усулларини ривожлантириш ҳамда қиздирилган қаттиқ жисм сирти ва газли фазалардаги физикавий-кимёвий жараёнларни аниқлашдан иборат.

**Тадқиқотнинг вазифалари:**

сирт-ионлашув масс-спектрометриясини (СИ/МС) ва суюқликли-хроматографик тандем масс-спектрометриясини опият аралашмали - омнопон кўпатомли молекуласининг (морфин, кодеин, тебаин, папаверин ва наркотин) биргаликдаги адсорбция вақтида аналитик имкониятларини текшириш;

ультратовушли тебранишлар ва иссиқлик усуллари асосида кичик массали ( $\geq 1000$  а.м.б.) бирикмаларни юқори самардорликда десорбция қилиш усулларини ишлаб чиқиш ва уларнинг физикавий-кимёвий параметрларини ўрганиш, шунингдек, сифатий ва миқдорий таҳлил қилиш;



ўзгарувчан токдаги атмосфера босимидаги кимёвий ионлашиш усули асосида портловчи (шунингдек, кўлда тайёрланган) ва наркотик моддаларнинг янги ультрасезгирликдаги ионлар манбаларини ишлаб чиқиш ва уларнинг ионлашиш механизмларини ҳамда ион-молекулали реакцияларини атмосфера босимида ўрганиш;

портловчи ва наркотик моддаларнинг диэлектрик тўсиқли разрядли ионлашув усули билан паст босимли муҳитда янгича ёндашиш орқали ўрганиш;

грамицидин С, цитохром С и пептид инсулинларнинг натрий хлорид аралашмаси, шунингдек, наркотик моддаларни қисқичли клапан ёрдамида зондли электроспрей ионлашиш (ЗЭСИ) усулида тадқиқ қилиш. Зондли электроспрей ионлашиш усулида кетма-кет ва туговчи ионлашиш механизм қонуниятларини аниқлаш, шунингдек, ЗЭСИ усули билан долзарб органик бирикмаларни ўрганиш;

электроспрей жараёнида импульсли ЗЭСИ ва наноЭСИ усулларининг ион ҳосил бўлиши вақт характеристикаларини қиёсий ўрганиш;

ЗЭСИ усулини аналитик имкониятларини қийин учувчи органик бирикмалар ва реал намуналар учун тадқиқ қилиш ва ривожлантириш.

**Тадқиқотнинг объекти** сифатида портловчи ва наркотик моддалар, пестицидлар, пептидлар, оксиллар ва реал намуналар танланган.

**Тадқиқотнинг предмети** оксидланган қийин эрувчи металллар сиртидаги кўп атомли молекулаларнинг сиртий ионлашуви – ионларнинг иссиқлик эмиссияси масс-спектрометрияси. Шунингдек, зондли электроспрей ионлашиш масс-спектрометрияси (ЗЭСИ), наноЭСИ, атмосфера босимида кимёвий ионлашиш (АБКИ), диэлектрик тўсиқли разрядли ионлашиш (ДТРИ), суюқликли хроматографик тандемли масс-спектрометрия (СХ/МС/МС), вакуумдаги, паст босимдаги ва атмосфера босимидаги кўп атомли молекулалардир.

**Тадқиқотнинг усуллари.** Диссертация ишида қуйидаги усуллар қўлланилган: сиртий ионлашиш масс-спектрометрияси, суюқликли хроматографик тандемли масс-спектрометрия, термик десорбция, атмосфера босимида кимёвий ионлашиш, диэлектрик тўсиқли разрядли ионлашиш, ультратовушли десорбция ва зондли электроспрей ионлашиш масс-спектрометрияси, ҳамда идентификациялаш усули, таққослаш усули ва Хаген-Пуазёл қонуни ва услуги.

**Тадқиқотнинг илмий янгилиги** қуйидагилардан иборат:

опий алкалоидлари аралашмасининг (омнопон моддаси) сирт ионлашиш масс-спектрини аниқланган аддитивлиги бу моддалар аралашмаларини хроматографик ажратишларсиз миқдорий таҳлил қилиш имкониятини яратиши кўрсатилган;

лаҳзада қиздириш ва кейин диэлектрик тўсиқли разрядда ионлашиш усулида қийин учувчи моддалар наркотик ва портловчи моддаларни десорбциясида фақат бутун молекуляр ионлар бериши аниқланган ҳамда зарраларнинг десорбция тезлиги уларнинг деградация тезлигидан катталиги топилган;

Ўзгарувчан токли атмосфера босимида кимёвий ионлашиш билан биринчи марта портловчи моддалар гексаметилентрипероксиддиамин, гексоген, октоген, нитроглицерин, пентаэритриттетранитрат, нитрат аммоний ва тринитротолуол тадқиқ қилинган ҳамда тринитротолуол молекуласи асосида портловчи моддаларнинг атмосфера босимида кимёвий ионлашиш усулида ионлашиш механизмлари ва ион-молекуляр реакциялари аниқланган;

наркотик молекулалар, портловчи моддалар, ионли бирикмалар ва бўёқларнинг кейинчалик диэлектрик тўсиқли разрядли ионлашиш усули орқали ионлаштирилган тефлон сиртидан ультратовушли тебраниш («қаттиқ-қаттиқ трайбодесорбция») пайтидаги самарадор десорбцияси кузатилган;

эритма микротомчилари ва қаттиқ жисмларнинг ультратовушли тебраниши орасидаги динамик ишқаланиш қийин учувчи моддалар, яъни наркотиклар, портловчи моддалар, ионли бирикмалар ва бўёқларда самарадор десорбцияланишни («суюқ-қаттиқ трайбодесорбция») келтириб чиқариши биринчи марта тажрибаларда аниқланган ҳамда десорбцияланиш механизми топилган;

грамицидин С, инсулин и цитохром С ларнинг 10 мМ натрий хлориддаги эритмасида узлукли атмосфера босимидаги зондли электроспрей ионлашиш интерфейсидаги кетма-кет ионлашиши тажрибаларда кузатилган;

зондли электроспрей ионлашишида илк бор Тейлор учида зарядланган томчиларнинг вақт характеристикалари аниқланган.

**Тадқиқотнинг амалий натижалари.** Ўзгарувчан токли атмосфера босимида кимёвий ионлашиш ва диэлектрик тўсиқли разрядли ионлашиш усуллари асосида атмосфера босимида қийин учувчи портловчи моддаларни аниқлашга имкон берувчи, юқори сезгирликдаги наркотик ва портловчи моддаларнинг атмосфера босимида ишлайдиган янги ва ихчам ионлар манбаси ишлаб чиқилган.

Портловчи моддаларни интерфейсли импульсли соленоид клапан орқали узлукли атмосфера босимида ишлайдиган ионлар манбаси ишлаб чиқилган ва бу ионлар манбаси кичик (кўтариб юрадиган) масс-спектрометрларда қўлланилиши мумкинлиги кўрсатилган.

Юқори самарадорликда органик ва биоорганик бирикмаларни намуналарни олдиндан тайёрламасдан, тез аниқлаб берувчи зондли электроспрей ионлашиш тизими ишлаб чиқилган ҳамда пептидлар ва оксилларни натрий хлор муҳитида тадқиқ қилиниши, шак-шубҳасиз, тиббиёт ва биотиббиёт соҳаларида муҳим аҳамиятга эгаллиги кўрсатилган.

**Тадқиқот натижаларининг ишончилиги** янги ва замонавий масс-спектрометрик услубларини ва ёндашишлари фойдаланилганлиги билан изоҳланади. Портловчи моддалар, яъни ион-молекулаларнинг реакциялари тўғрисида олинган тажриба натижалари ва озоннинг ўрнини асословчи таклиф қилинган механизм ишончилиги функционал зичлик назарияси асосидаги назарий тадқиқотлар билан мустаҳкамланган (диссертацияда келтирилмаган). Олинган ионларнинг аниқланиш чегараси ва калибрлаш чизиғлари қиёслаш усули билан текширилган. Ҳар бир ўлчашлар олдида фон (қолдиқ) масс-спектрлари ва ионлар таркиби текширилган. Аниқланган

ва идентификацияланган ионлар илмий адабиётдаги олинган натижалар билан таққосланган, қолаверса, юқори ажратувчанликка эга «Exactive+» масс-спектрометри аниқланган ионлар массасини юқори аниқликда, яъни миллиондан бир миқдорда ўлчашга имкон берган.

#### **Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.**

Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти сирт ионлашиш услуги орқали вакуум шароитида олинган натижалар мураккаб кўпатомили молекуларнинг биргаликдаги адсорбцияси пайтидаги қаттиқ жисм сирти билан ўзаро таъсири, шунингдек, адсорбция схемалари ва сиртдаги реакциялар ҳамда атмосфера босимида портловчи моддаларнинг таклиф қилинган ионлашиш механизмлари газли фазаларда рўй берадиган физикавий-кимёвий жараёнлар ҳақидаги тасаввурларни кенгайтиради ва шунингдек зондли электроспрей ионлашиш усули билан аниқланган кетма-кет ва туговчи ионлашиш, тадқиқ қилинаётган бирикмаларнинг физикавий-кимёвий хусусиятлари ҳақида маълумот олиш имконини яратади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти шундаки, кўп атомли органик бирикмаларнинг сирт ионлашишини ривожлантириш мураккаб аралашмаларда, шунингдек, бионамуналарда опиятларнинг из қолдиқларини олдиндан хроматографик ажратишларсиз юқори сезгирликда аниқлаш муаммосини ечишда ҳамда таклиф қилинаётган янги ионлаштириш манбалари ва усуллари қийин учувчи органик бирикмаларни, жумладан наркотик ва портловчи моддаларни юқори сезгирликда аниқлаш ва таҳлил қилишда қўллаш имконини беради.

**Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши.** Қийин учувчи органик бирикмалар, жумладан наркотик ва портловчи моддаларнинг вакуум ва атмосфера босимида масс-спектрометрик ионлаштириш усулларини ривожлантириш асосида:

наркотик моддаларнинг аниқланган сирт ионлашув масс-спектрометрияси қонуниятлари ва олинган ион тоқларининг ҳароратга боғлиқликлари асосида яратилган юқори сезгирликдаги «Искович» термодесорбцион сирт-ионлашув спектрометри вилоятлар, Қорақалпоғистон республикаси ва Тошкент шаҳар суд-тиббий экспертиза бюрolariда бионамуналарда наркотикларни аниқлашда жорий қилинган (Ўзбекистон Республикаси Соғлиқни Сақлаш Вазирлигининг 2018 йил 7 майдаги 811-3/131 - сон маълумотномаси). Илмий натижалардан фойдаланиш бионамуналарда наркотикларни тез ва юқори сезгирликда аниқлаш имконини берган;

зондли электроспрей ионлашиш усулининг натрий хлоридга юқори чидамлилиги ва триглицерид кластер ионларининг (натрий молекулалари билан боғ ҳосил қилган маҳсулотлари) юқори интенсивда олинган натижалари Япониянинг Шимадзе компанияси томонидан яратилган тиббий ташхис учун зондли электроспрей ионлашиш масс-спектрометрияси тизимида ҳамда ривожлантирилган зондли электроспрей ионлашиш усули япон ҳукуматининг юқори рейтингли «Гапирувчи ячейкага ёндашиш» грант лойиҳасида фойдаланилган (Япониянинг Яманаши университетининг 2017 йил 27 июлдаги маълумотномаси). Илмий натижалардан фойдаланиш

пациентларнинг биотўқималарида соғ ва касалланган ҳужайраларини аниқлаш ҳамда битта ячеякада содир бўладиган динамик жараёнларни жойида ёки реал вақтларда мониторинг қилиш имконини берган;

қийин учувчи органик бирикмаларни лаҳзада қиздириш тажрибаларда олинган диссертация ишидаги натижалар ва портловчи моддалар тринитротолуол ва гексоген учун ишлаб чиқилган лаҳзада қиздириш ва кейин диэлектрик тўсиқ разрядли ионлаштириш усули натижалари хорижий журналларда (Nanoscale 17, 5708-5717, 2017, IF: 7.367; Analytica Chimica Acta 1002, 62-69, 2018, IF: 4.95; Advances in Space Research 11, 2416-2423, 2016, IF: 1.401 ва бошқалар) термик десорбцияда намунанинг алоҳида олишда фазовий ажратиш қобилиятларини яхшилашда ва атмосфера босимида ионлашиш усуллари ривожлантиришда фойдаланилган. Илмий натижалардан фойдаланиш термик десорбцияда намунанинг алоҳида олишда фазовий ажратиш қобилиятларини яхшилаш ва диэлектрик тўсиқли разрядли ионлашиш ва десорбцион усул билан атмосфера босимида кимёвий ионлашиш усуллари ривожлантириш имконини берган.

**Тадқиқот натижаларининг апробацияси.** Диссертация ишининг натижалари 9 та халқаро ва республика анжуманларида маъруза ва муҳокама қилинган.

**Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши.** Диссертация мавзуси бўйича жами 28 та илмий иш чоп этилган. Шулардан, Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг докторлик диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларида 15 та илмий мақола, уларнинг 14 таси нуфузли халқаро ва 1 таси япон журналида нашр этилган.

**Диссертациянинг ҳажми ва тузилиши.** Диссертация таркиби кириш, бешта боб, хулоса, 145 номдаги фойдаланилган адабиётлар рўйхати, 78 та расм ва 7 та жадвалдан иборат. Диссертациянинг ҳажми 200 бетни ташкил этади.

## ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

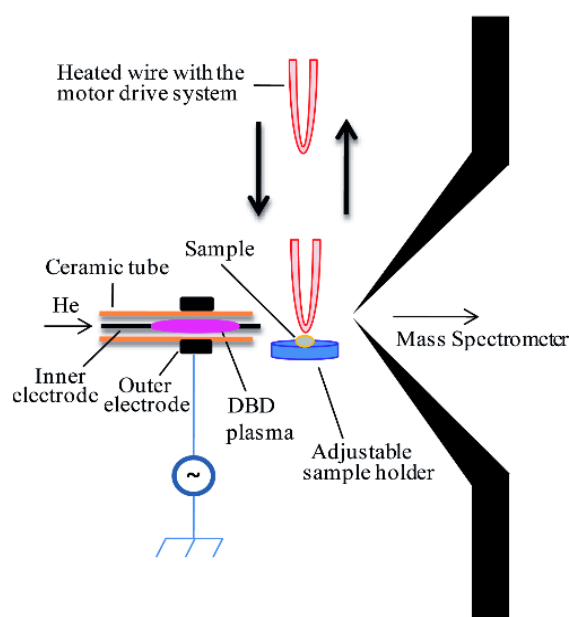
Диссертациянинг **кириш** қисмида диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурияти асосланган, тадқиқотнинг мақсади ва вазифалари тавсифланган, ишнинг объекти, предмети ва тадқиқот методларининг Ўзбекистон Республикасининг фан ва технологияларининг муҳим йўналишларига мослиги, илмий янгиликлар, натижаларнинг илмий амалий муҳимлиги келтирилган, натижаларнинг ишончлилиги асосланган ва уларнинг қўлланилиши борасида қисқа маълумот, натижалар апробацияси ва диссертация структураси келтирилган.

Диссертациянинг **«Вакуум ва атмосфера шароитида ионлаштириш усуллари ва портловчи ва наркотик моддаларни, шунингдек, пестицидлар, пептидлар, оксиллар ва реал намуналарни таҳлил қилишнинг замонавий ҳолати»** деб номланган биринчи бобида наркотик ва портловчи моддаларини, шунингдек пестицидлар, пептидлар, оксиллар ва реал намуналарни топиш ва таҳлил қилиш учун юқори сезгирликга эга

вакуум ва атмосфера шароитларида ионлашиш услубларини ишлаб чиқиш ва ривожлантириш бўйича адабиётлар таҳлил қилинган.

Яқин икки-уч ўн йилликда янги ионлашиш ва десорбцияланиш усуллари ривожланишига қарамадан наркотик ва портловчи моддаларни, шунингдек, пестицидлар, пептидлар, оксиллар ва реал намуналарни топиш ва таҳлил қилиш учун юқори сезгир, десорбцияланиш ва ионлашиш масс-спектрометрик усуллари ривожлантириш долзарблигича қолмоқда. Ушбу моддаларнинг газли фазада содир бўладиган ион-молекулали реакциялари ва уларнинг ионланиш механизмини ўрнатиш фундаментал нуқтаи назардан муҳим ҳисобланади. Бобга хулоса қилинган ва диссертация ишининг вазибалари келтирилган.

Диссертациянинг «**Экспериментал масс-спектрометрли қурилмаларнинг ва тадқиқот услубларини баёни**» деб номланган иккинчи бобида юқори вакуум ва атмосфера ҳавоси шароитида органик бирикмаларни ўрганиш учун асосий масс-спектрометрик услублар келтирилган бўлиб, уларнинг аксарияти диссертация ишини бажариш давомида ишлаб чиқилган ва ривожлантирилган. Сиртий ионлашув (СИ) масс-спектрометриясига тегишли маълумотлар қийин учувчи молекулалар СИ ионлашишини ўрганиш учун ривожлантирилган МХ-1320 масс-спектрометрида олинган. Масс-спектрометрда электронли ионлаштириш манбаи ўрнига СИ манбаи ўрнатилган. Термоэмиттер сифатида диаметри 0.2 мм ва узунлиги 58 мм бўлган оксидланган вольфрам толаси ишлатилиб, бундай эмиттерларни олиш технологияси келтирилган. Текшириладиган моддаларнинг молекуляр оқими стандарт кварцли Кнудсен ячейкаси ёрдамида ҳосил қилинади. Модда солинган ампула ионлар манбаига махсус шлюз тизими ёрдамида ионлар манбаига киритилади. Ионлар оқими ВЭУ-1А иккиламчи электрон кўпайтиргичи ёрдамида қайд этилади ва КСП-4 потенциометри ёрдамида ёзиб олинади. Опий – омнопон алколоидларини экспериментал текшириш учун суяқ хроматографли иккиламчи масс спектрометр (СХ/МС/МС) қурилмаси Waters Alliance 2790 ажратиш модулидан Микромасс томонидан йиғилган (QETF) ва квадруполли учуш вақтли масс-спектрометридан иборатдир. Тизим Микромасс томонидан ишлаб чиқилган Masslynx дастурий таъминоти орқали бошқарилади. Ионлар манбаи сифатида мусбат ионлар ҳосил қилувчи функционал Z-spray® ишлатилган. Наркотик, портловчи моддалар, пестицидлар, пептидлар, оксиллар ва реал намуналарни юқори сезгирликда аниқлаш ва таҳлил қилиш учун қуйидаги ривожлантирилган ва ишлаб чиқилган масс-спектрометрик усуллар ишлатилган. Диэлектрик тўсиқли разрядли ионлар



1-расм. Тажрибавий системанинг схемаси.

манбали лахзада десорбция/масс-спектрометр тизими 1-расмда келтирилган. Лахзада қиздириш ва намуналарни десорбциялаштириш учун 0.4 мм диаметри зангламайдиган пўлат мис толаси (SUS) ишлатилади. Тола вертикал юқорига ва пастга двигатель тизими ёрдамида сурилади. Дастлаб тола энг юқори нуқтада бўлади. Бир давр 0.3 сонияни ташкил қилади. Тола энг юқори нуқтага кўчирилгандан сўнг у манипулятор ёрдамида туширилади. Туширилиш масофаси кириб бориш чуқурлиги билан белгиланади. Барча ўлчашларда кириб бориш чуқурлиги 0.1 мм ни ташкил қилган. Қаттиқ намуналар диаметри 8 мм бўлган зангламас пўлатдан таёрланган идишга жойлаштирилади. Гелий қўлланилган диэлектрик тўсиқли разрядли ионлар манбаси орқали десорбциланган газсимон молекулалар ионлаштирилган.

Қийин учувчан органик бирикмалар учун самарадор ультратовушли десорбциялаш ва ДТР ионлар манбаида ионлашув усули ишлаб чиқилди. Дастлаб «қаттиқ-қаттиқ» трайбодесорбция тизими ишлаб чиқилди. 2 мкл ли намуна аралашмаси ясси сиртли тефлон томизилди. Очиқ атмосферада суюқ намуна қуритилгандан сўнг намуна эҳтиёткорлик билан ультратовушли кескич (20 Вт, 40 кГц, тебраниш амплитудаси 16 мкм) билан десорбциялантирилади. Бунда текизилиш ўрни тагликда қуролланилмаган кўз билан кўринадиган катта бўлмаган нуқсонлар борлигини кўрсатди.

Сўнгра «қаттиқ-суюқ» трайбодесорбция тизими ишлаб чиқилди. 1 мкл сув/метанол (1/1) аралашма ультратовушли кескич тиғига сурилади (частота: 40 кГц, тебраниш амплитудаси ~12 мкм, SUW 30-30СТ). Сурилган намуна доғи диаметри тахминан 1.5 мм (~2 мм<sup>2</sup>) ни ташкил қилади. Суюқлик томчиси 10 дақиқа давомида хона температурасида қуритилди. Сув/метанол микротомчилари (1/1) тез оқимли принтерлар учун тайёрланган (Microjet, JНС-10) пьезоэлектрик микротомчилар генератори томонидан ҳосил қилинади. Диаметри ~30 мкм бўлган (ҳажми: ~10 пиколитр) томчилар намуна сурилган тиғ ясси сиртига перпендикуляр йўналтирилади. Томчилар генератори частотаси – 100 Гц дир. Тиғ ва микрооқимлар генератори оқими орасидаги масофаси 1.5 мм ни ташкил қилади.

Атмосфера босимида ўзгарувчан ва ўзгармас ток билан кимёвий ионлаштирадиган ионлар манбаининг ушбу биринчи варианты зангламас пўлатдан тайёрланган ва санчувчи игнадан фойдаланиш орқали ҳосил қилинган (ички диаметри: 0.12 мм, уч диаметри: 700 нм). Экспериментлар ион тузоқли масс-спектрометр ёрдамида ўтказилган. Ионларни ўтказиш трубкаси 120<sup>0</sup>С ни ташкил қилди. Кучайтиришни автоматик регулировка қилиш, ионларни инъекциялаш вақтини максимал 2 мс га ёқиш орқали, микросканерлашни эса 1 га қўйиш орқали ҳосил қилинган (сканерлаш диапазон m/z: 50 – 500). Масс-спектрометрик маълумотлар Xcalibur 2.1. ёрдамида олиниб қайта ишланган.

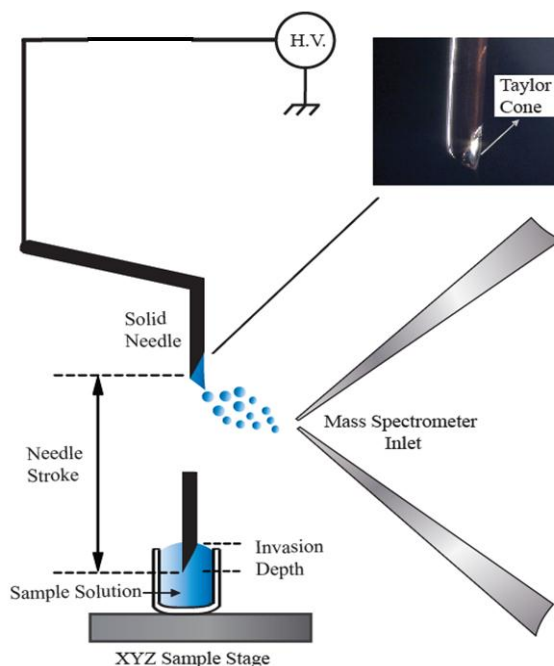
Ионлар манбаининг иккинчи вариантыда ички диаметри 115 микрометр, ҳаво (атмосфера босимида газ-ташувчи) узунлиги эса 12 мм бўлган никелли капилляр орқали киритилган. Ушбу капиллярнинг ички сирти электромолдирлаш йўли билан олинган бўлиб, ички сирти чоксиз ёки ярим пайвандлаш усули билан олинган капиллярларига нисбатан силлиқ қилиб тайёрланган. Электромолдирлаш йўли билан олинган капиллярлар

экспериментларда алоҳида аҳамиятга эга. Турбулентлик ҳисобига ионларнинг капилляр деворларига урилиб йўқотилиши капилляр диаметрининг камайиб бориши билан ортиб боради. Капилляр орқали ташилувчи ҳаво оқими тезлиги ўлчанган қиймати 41 мл/мин ни ташкил қилди. Биринчи вакуум камерадаги босим 1 торр даражада роторли механик насосга уланган бошқарувчи клапан ёрдамида доимий ушланиб турилди. Тажрибалар учинчи вақтда масс-спектрометр ёрдамида ўтказилди. Игнада ўзгарувчан ток тож разрядини генерациялаш учун игнага 15 кГц 2.6 кВ радиочастотали кучланиш қўйилди.

Ривожлантирилган паст босимли диэлектрик тўсиқли разрядли ионлар манбаи (ДТР), диэлектрик материал сифатида ишлатиладиган керамик трубкалардан (4 мм ички и 6 мм ташқи диаметрли) иборат. Ташқи электрод сифатида ҳалқасимон мис электрод ишлатилган бўлиб, у керамик трубка ташқи чегарасидан 2 мм узокликда жойлашган. Ички электрод сифатида ионларни қабул қилувчи ерга туташтирилган тирқичли электроддан фойдаланилган. ДТРни генерациялаш учун ташқи электродга юқори кучланишли (15 кГц,  $V_p$ -р: 3.0 кВ) манба уланган. Ҳаво оқими электромолдирланган Ni ички диаметри 0.115 мм ва узунлиги 12 мм бўлган капилляр орқали ўтказилади. Диэлектрик трубкага 2 мм диаметрли цилиндрсимон тўрли электрод (795 меш, 0.016 мм ли зангламас пўлатдан таёрланган тола, шаффофлиги 25%) қўйилган. Ионлар манбаи ҳарорати керамик корпусга маҳкамланган уч картриджли қиздиргич билан хона температурасидан то 180 °C гача бошқарилади.

Наркотик ва портловчи моддаларни юқори сезгирликда аниқлаш ва таҳлил қилиш ва масс-спектрометрларни кичиклаштириш учун атмосфера ҳавосида ўзгарувчан ток ёрдамида кимёвий ионлаштиришли соленоид клапанли интерфейс услуби ишлаб чиқилган. Полиэфирэфиркетонли (ПЭЭК) шток ўзгарувчан частотада ишлайдиган ва очилиш/ёпилиш вақтда соленоидли клапан ёрдамида ҳаракатга келтирилади. Прокладка ионлашиш камерасига кириш тирқичини зичлаштириш учун ишлатилган.

1 мкл шприц метанол 0.5 мкл ёки ацетон эритмасидаги намуна билан кириш тирқичининг қуйи ҳолатига киритилган. Кириш тирқичида буғлантирилган моддалар прокладка марказидан очилган 1 мм тирқичдан электромагнит клапанни очилиш орқали 10-30 мс дан сўнг ионлашув камерасига (ҳажми: 0.17 см<sup>3</sup>) киритилади. Ионлашиш камерасига киритилган газсимон



2-расм. ЗЭСИ ни тажрибавий схемаси.

намуналар ташқи диаметри 0.12 мм ва диаметр учи 700 нм бўлган эмиттердан фойдаланиб ўзгарувчан ток тож разряди орқали ионлаштирилади. Тож разрядини ҳосил қилиш учун эмиттерга радиочастотали генератор орқали 20 кГц частота ва 2.6 кВ кучланиш қўйилади.

Зондли электроспрейли ионлашув услуги базасида қуйидаги усуллар ишлаб чиқилди: ЗЭСИ узлукли атмосфера босимида; ботувчи ЗЭСИ; сиртки-оқимли ЗЭСИ. Зондли электроспрейли ионлашув тажриба схемаси 2 – расмда келтирилган. Типик электроспрей электрод сифатида зангламас пўлатдан (0.12 мм) тайёрланган диаметри ~700 нм бўлган санчувчи игнадан (электроспрейли игнадан) фойдаланилган. Бунга қарамасдан ЗЭСИ сифатида учи ўткир бўлган ҳар қандай толадан фойдаланиш мумкин.

Эмиттер вертикал юқорига ва пастга двигателли чизикли система орқали ҳаракатлантирилди. Эмиттер учининг қуйи ҳолати x-y-z манипулятор орқали бошқарилади. Намуна эгаллайдиган ҳажм игна ўлчамига, ботиш чуқурлигига, намуна қовушқоқлигига, сирт таранглигига, шунингдек игна сиртининг гидрофоблигига боғлиқ бўлади.

ЭСИ эмиттери сифатида диаметри 0.12 мм бўлган ва уч диаметри 700 нм бўлган металл игнадан фойдаланилса, қовушқоқлиги паст ва намунага кириш чуқурлиги 10 мкм бўлганда олинган намуна ҳажми ~ 0.35 пкл ни ташкил қилади. Эмиттер намуна билан таъсирлашганда, намуна ҳам потенциал остида бўлади. Эмиттер энг юқори ҳолатга ўтганда электроспрей (ЭС) ҳосил бўлиш учун 2 кВ кучланиш қўйилади. ЭС намунага боғлиқ равишда ЗЭСИ нинг бир даври учун 20 – 50 секунд давомида ҳосил қилинади.

Ушбу бобда шу билан бирга тажрибавий услублар ҳам келтирилган.

Диссертациянинг «**Опиат аралашмали – кўп атомли омнопон молекуласининг сиртий ионлашув масс-спектрометрияси ва суюқ-хроматограф тандемли масс-спектрометрияси орқали экспериментал тадқиқ қилиш**» деб номланган учинчи бобида опиат аралашмали – кўп атомли омнопон молекуласининг сиртий ионлашув масс-спектрометрияси (СИ/МС) ва суюқ-хроматограф тандемли масс-спектрометрияси экспериментал тадқиқ қилиш натижалари келтирилган. СИ/МС усули билан омнопон масс-спектрлари, характерли ионларнинг ҳароратга боғлиқлиги ва биргаликда бошқа моддалар билан адсорбцияланганда ион тоқлари олинган. Омнопон масс-спектри морфин, кодеин, тебаин, папаверин ва наркотин молекулаларининг СИ масс-спектрларига хос бўлган чизикларидан иборат.  $m/z$  339 га тенг бўлган ион чизиги папавериннинг молекуляр  $M^+$  ионига,  $m/z$  284, 298, 310, 412 чизиклари мос равишда морфин, кодеин, тебаин ва наркотин квазимолекуляр  $(M-H)^+$  ионларига тегишлидир. Опиат молекулаларининг алоҳида адсорбцияланганда СИ масс-спектрларида чиқариб ташлаш йўли билан ҳосил қилинган  $(M-H-2nH)^+$  ион чизиклар кузатилиб, булардан морфин ва кодеинда – 9 гача, тебаин – 7, наркотин – 3, папаверин – бир водород атомидир.

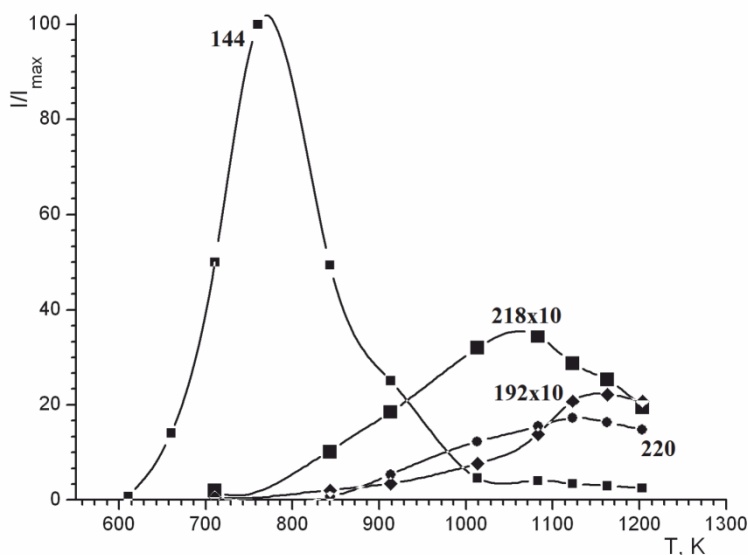
Эмиттернинг ҳарорати  $T > 900$  К бўлганда омнопон масс-спектрларида асосий ион чизиги  $m/z$  220 массали гирокотарнин бўлиб, у эмиттер сиртида наркотин молекуласининг бўлиниши маҳсулотларидан ҳосил бўлади. Ячейка ҳарорати  $t_{исп}=375$  К ва эмиттерники  $T_{эм}=1000$  К бўлганда унинг ион ток



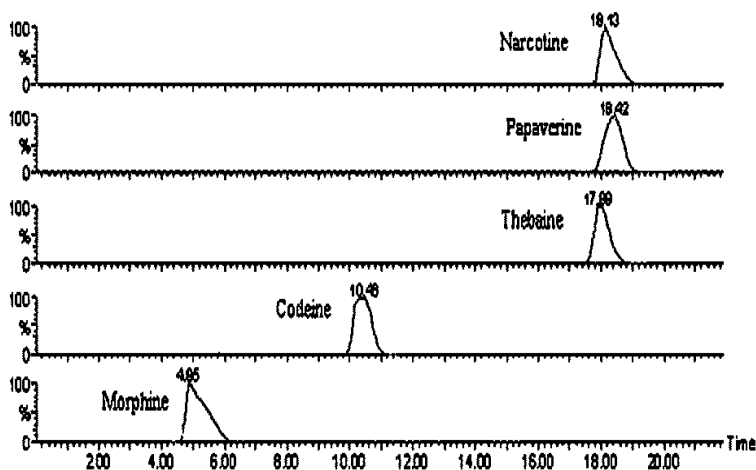
зичлиги  $1.5 \cdot 10^{-9}$  А/см<sup>2</sup> ни ташкил қилади. Эмиттер ҳарорати  $T_{эм} < 900$  К бўлганда  $m/z$  144 массали N-фенилметилпиридин структурали ва морфинга ўхшаш молекулаларнинг СИ ионлашувида ҳосил бўладиган ионлар чизиғи асосий бўлади.  $t_{исп} = 405$  К и  $T_{эм} = 750$  К бўлганда ток зичлиги  $1 \cdot 10^{-8}$  А/см<sup>2</sup> ни ташкил қилади. Омнопон ташкил этувчиларининг ион тоқларининг ҳароратга боғлиқлик графиклари (3 – расм) омнопон компонентлари бўлган алколоид молекулаларининг алоҳида адсорбциялангандаги боғлиқликларига мосдир.

Омнопон СИ масс-спектрларида аралашма ташкил этувчилари молекулаларининг гетероген реакция ассоциацияланиш реакция маҳсулотларига мос чизиқлар кузатилмади. Бу опият ташкил этувчилари молекулаларининг ўзаро таъсирлашмаслигини исботлайди.

СИ бўйича олинган натижалар ишончлилигини текшириш учун, омнопон суюқ-хроматограф тандемли масс-спектрометрияси усули билан тадқиқ қилинди. Олдин ESI Q-TOF CID усули билан эталон бирикмалар - морфин, кодеин, тебаин, папаверин и наркотин моддалари текширилди. Уларнинг структураларида азот гетероатоми мавжудлиги мусбатли ион режимида электроспрей усули билан ионлашувига яхши мос келади. Барча ЭСИ масс-спектрларида юқори сезгирликда аниқлаш ва таҳлил қилиш протонлашган  $[M + H]^+$  ионлари ҳосил бўлиши кузатилди. Барча бирикмалар, шунингдек омнопон



3-расм. Омнопон ион тоқларининг эмиттер ҳароратига боғлиқлиги.



4-расм. Омнопон ташкил этувчиларининг хроматограммаси.

МС ва МС/МС (CID) режимида таҳлил қилинди. Хроматографик ажратишлар (4 - расм) омнопон ҳақиқатдан ҳам морфин, кодеин, тебаин, папаверин и наркотик молекулаларидан иборат эканлигини кўрсатди.

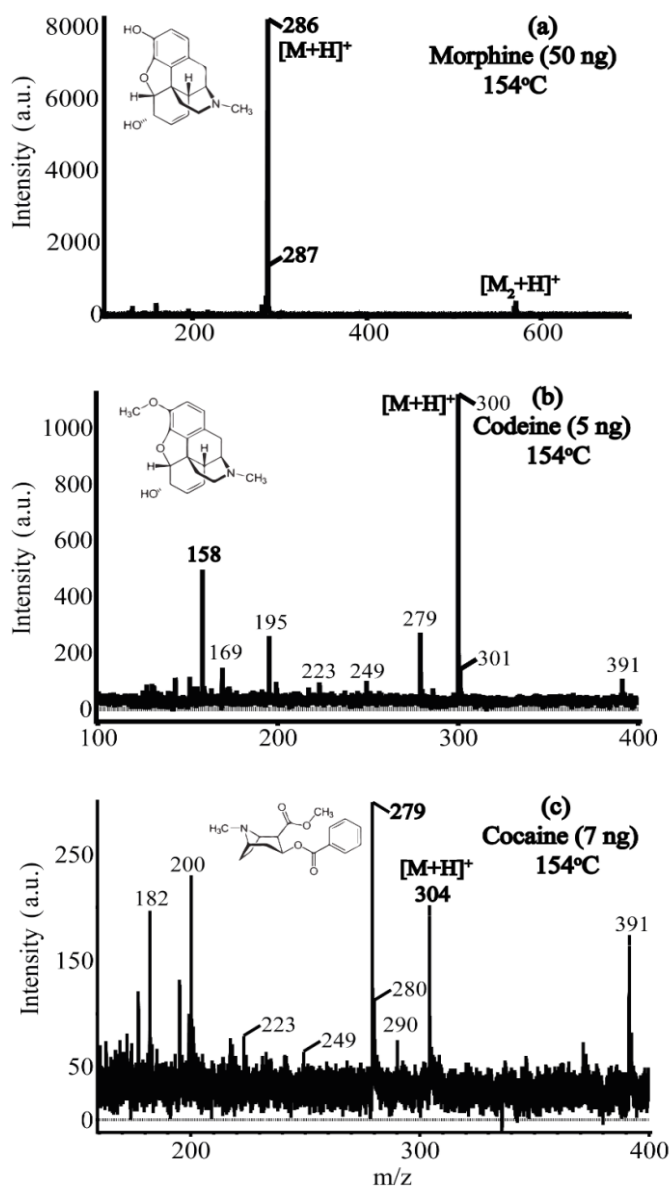
Диссертациянинг «Атмосфера босимида қийин учувчи портловчи ва наркотик моддаларнинг тадқиқ қилиш» деб номланган тўртинчи бобида биз томондан ишлаб чиқилган ва ривожлантирилган атмосфера босимида тадқиқот қилиш усуллари билан портловчи ва наркотик моддаларни юқори

сезгирликда аниқлаш ва таҳлил қилишнинг тажрибавий натижалари келтирилган. Ушбу моддаларнинг газли фазада содир бўладиган ион-молекулали реакциялари ва ионланиш механизмлари ишлаб чиқилди.

Наркотик ва портловчи моддаларни юқори сезгирлик билан аниқлаш ва таҳлил қилиш учун намуналарнинг оний десорбцияланиш ва сўнгра диэлектрик тўсиқли разрядда ионлаштирадиган ионлар манбаи яратилди. Масс-спектрлар толанинг  $154^{\circ}\text{C}$  ҳароратида олинди ва бунда морфин ва кодеин учун фақат кўп бўлмаган парчаланиш ионлари ва протонлашган ионлар кузатилди (5-расм). 5а – расмда кўрсатилганидек, морфиннинг  $m/z$  268 массали асосий парчаланиш бўлаги [морфин -  $\text{H}_2\text{O} + \text{H}$ ] $^{+}$  иони кузатилмай, морфиннинг  $\text{M}_2$  кластерли иони кузатилди. Сабаби, агар намуна ҳарорати тезкор оширилса, бунда намунанинг иссиқлик десорбцияланиши парчаланиш тезлигидан кўра тезроқ содир бўлади. Тола температураси оширилиши билан парчаланган ионлар кузатила бошлайди. Масалан, морфин  $200^{\circ}\text{C}$  да протонлашган молекулага нисбатан  $\sim 20\%$  бўлган  $m/z$  268 массали парчаланган [морфин -  $\text{H}_2\text{O} + \text{H}$ ] $^{+}$  ионини ҳосил қилди.

Тринитротолуол (ТНТ), гексоген, пентаэритриттетранитрат (ПЭТН) ва аммоний нитрати (АН) каби портловчи моддаларнинг манфий ионланиш масс-спектрлари ва ҳароратга боғлиқликлари ўрганилди. Ацетонитрил аралашмасидаги портловчи моддалар  $3 \times 3 \text{ мм}^2$  ўлчамли филтрланган қоғозга томизилди ва ўлчашлар учун қуритилган намуналардан фойдаланилди. Қизиш ҳарорати  $271^{\circ}\text{C}$  қилиб ушлаб турилди. Филтрланган қоғозга сурилган 1 нг ТНТ ни аниқлаш мумкинлиги тажрибада кўрсатилди. ТНТнинг  $m/z$  227 массали  $\text{M}^{-}$  молекуляр ионлари,  $m/z$  226 ва  $m/z$  197 массали  $[\text{M}-\text{H}]^{-}$  ва  $[\text{M}-\text{NO}]^{-}$  ионларига нисбатан камроқ.

Наркотик ва портловчи моддаларни таҳлил қилиш учун иккита ҳаво атмосферасида ишлайдиган янги кимёвий ионлашув ионлар манбаи биринчи



5-расм. Морфин, кодеин ва кокаин моддаларининг масс-спектрлари.

бор ўзгарувчан токдан фойдаланилиб ишлаб чиқилди. Портловчи моддаларни ўрганиш учун ўзгарувчан токдан фойдаланиб тож разрядили ионлар манбаининг биринчи вариантыда ҳаво атмосферасидаги кимёвий ионлашув (АБКИ) ионлар манбаи икки тизими, яъни очик ва ёпиқ тизимда ишлаб чиқилди. Очик тизимда эмиттер учуда (игнада) ҳосил бўлган плазма радиал электр майдон чизиқлари остида диффузион ҳолатга келади. Тескари равишда, очик тизимда изолятор ички деворларининг разрядлаш таъсири натижасида плазма чегараланади. Диффузион ва чегараланган плазмалар ўзгармас ток тож разрядининг ҳар хил характеристикаларини берди.

Ацетон перекисининг (АП) мусбат масс-спектри барча тўртала комбинацияларда: ўзгарувчан/доимий ток ва очик/пластик трубади тизимларда текширилди. АБКИ ионлар манбаида ўзгарувчан ток разряди қўлланилса бўлади, деган тахмин асосида, масс-спектрлар лаборатория ҳавосидаги кўплаб

1-жадвал.

Портловчи моддаларнинг аниқлаш чегаралари.

Sample (molecular mass)	Major ion	Ion source temperature (°C)	LOD (pg)
RDX (222)	$[M+NO_3]^-$ (284)	170	10
HMX (296)	$[M+NO_3]^-$ (358)	170	20
NG (227)	$[M+NO_3]^-$ (289) $[M-NO_2+HNO_3]^-$ (244)	140	50
PETN (316)	$[M+NO_3]^-$ (378) $[M-NO_2+HNO_3]^-$ (333)	140	50
TNT(226)	$[M-H]^-$ (226) $[M-NO+HNO_3]^-$ (260) $[M-NO]^-$ (197)	170	50
AN (64)	$[HNO_3+NO_3]^-$ (125)	140	2500
HMTD (208)	$[M+H]^+$ (209)	120	3000

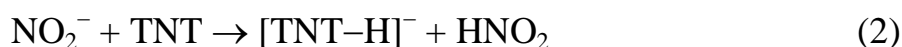
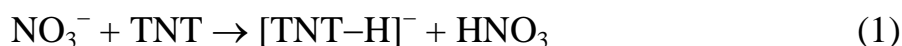
фон сигналлари билан ифлосланган бўлса-да  $[PA+NH_4]^+$  асосий сигнали барча ҳолатларда кузатилди. Очик тизимда ўзгарувчан ва ўзгармас токларда олинган 1 мкл аценонитрил эритмасидаги 100 пг ТНТ учун олинган масс-спектрда  $[M-NO]^-$  фрагмент иони асосий ион сифатида кузатилди. Шунга қарамасдан  $m/z$  226 ва  $m/z$  227

массали квазимолекулалари  $[M-H]^-$  ва  $M^-$  молекуляр иони фақат ўзгармас токчи очик системада аниқланди. Бироқ, ўзгарувчан токчи очик системада ТНТ  $M^-$  молекуляр иони асосий бўлиб,  $[M-H]^-$  и  $[M-NO]^-$  ионлари нисбатан кам интенсивликка эга ва ўзгарувчан ток тож разряди манфий режимдаги доимий токка нисбатан «юмшоқ» ионлашув эканлигини кўрсатди. ТНТ ни миқдорий таҳлиллари доимий ва ўзгарувчан токчи ёпиқ системаларда ўтказилди. 2 нг дипазонида иккала ҳолат учун ҳам яхши чизиқлилиқ кузатилган бўлиб, кореляция коэффициенти  $R_2 \sim 0.99$  ни ташкил қилди. Игна очик тизимларда ўзгарувчан ва ўзгармас токларда 20 соат давомида узлуксиз ишлагандан сўнг унинг учини эрозияланишини сканерловчи электрон микроскоп (СЭМ) ва энергодисперсион рентген спектроскопик (ЭДРС) усуллари билан таҳлил қилинди.

Олинган ЭДРС спектр тасвирлари, эрозияга учраган компонентлари  $K_\alpha$  кислород пиклари интенсивлиги игна корпусидагига нисбатан анча кучлироқ

эканлигини кўрсатди. Ўзгарувчан токли АБКИ ионлар манбаининг иккинчи вариантида гексоген, октоген, нитроглицерин (НГ), ПЭТН, ТНТ ва НА каби портловчи моддалар манфий ҳамда мусбат режимда тадқиқ қилинди. Мусбат режимда ушбу моддаларнинг ҳеч қандай ионлари, масалан, 10 нг миқдордаги намуналарда протонлашган молекулалар аниқланмади. Бундан фарқли 10 нг гексаметилентрипероксиддиаминда (ГМТД) манфий ионлар аниқланмади. Манфий масс-спектрлар бирикмаларнинг структурасига боғлиқ равишда ўзига хосдир.

Гексоген ва октоген аддукт  $[M + NO_3]^-$  ионлари (бирлашиш маҳсулоти) маҳсулотининг ягона иони сифатида кузатилди. Фон ионлари сифатида ҳаво плазмасида ҳосил бўлган  $NO_3^-$  ( $m/z$  62) ва  $[HNO_3 + NO_3]^-$  ( $m/z$  125) ионлари кузатилди. НГ ва ПЭТН лар ҳам аддукт  $[M + NO_3]^-$  бирикмалар асосий ионлар сифатида кузатилди. НГ ва ПЭТН ларнинг  $[M + NO_3]^-$  ионига кўшимча сифатида  $m/z$  244 ва 333 массали ионлар кузатилди. ТНТ нисбатан интенсивроқ масс-спектр бериб, унда  $[M-NO]^-$  ( $m/z$  197),  $[M-H]^-$  ( $m/z$  226) ва  $[M-NO + HNO_3]^-$  ( $m/z$  260) ионлар кузатилди. ТНТда  $NO_3$  ва  $NO_2$  лар (1) ва (2) реакция орқали  $[M-H]^-$  ( $m/z$  226) ионларни ҳосил қилиш учун ўзларини депротонловчилар сифатида кўрсатиши мумкин. (1) чи реакциянинг содир бўлишини масс-спектрда  $[M + NO_3]^-$  ионларнинг йўқлигини қуйидагича тушунтириш мумкин:



Ҳаво плазмасида содир бўладиган ион/молекулали реакциясининг қонуниятини аниқлаш учун ионлар манбаига тоза азот  $N_2$  йўналтирилди. Тадқиқот натижалари асосида  $[M-NO]^-$  ионлари ҳосил бўлишига олиб келадиган мономолекуляр  $M^-$  реакция диссоциацияланишга кўшимча равишда  $[M-NO]^-$  ионлари (3) реакция асосида ҳам ҳосил бўлиши мумкинлиги таклиф қилинди:

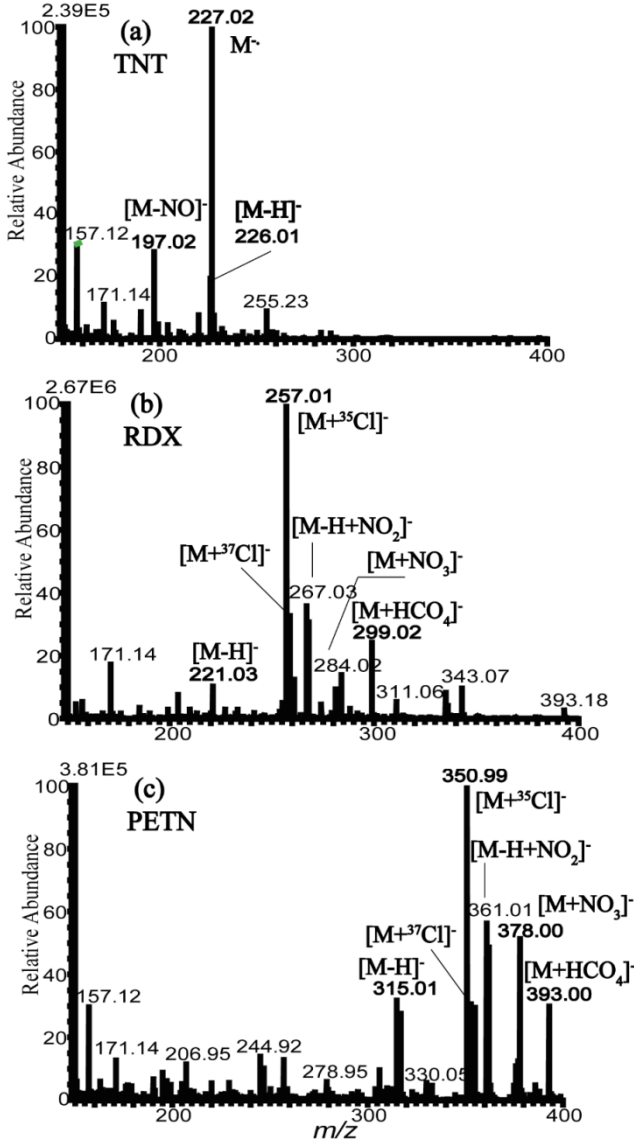


Озоннинг ион/молекула реакциясида қатнашиши эҳтимоли мавжуд, сабаби ҳаво газ реагент сифатида ишлатилади. Тадқиқ қилинган портловчи моддаларнинг аниқлаш чегаралари 1 - жадвалда келтирилган.

Масс-спектрометрия учун импульсли электромагнит клапанли узлукли атмосфера босимли интерфейс ишлаб чиқилди. Ҳаво оқими тезлиги ва импульсли клапан иш частотаси орасидаги боғлиқлик клапаннинг учта очилиш вақтида ўрганиб чиқилди: 10, 20 ва 30 мс. Частота 1 Гц дан 5 Гц гача ўзгартирилганда ҳаво оқими тезлиги  $\sim 25$  мл/мин дан  $\sim 90$  мл/мин гача ўзгариши аниқланди. АБКИ ионлашув камерасига ички диаметри 0.25 мм ва узунлиги 10 мм бўлган капилляр орқали киритиладиган газ намунасини 0.3 с давомида тўлиқ кўчириш мумкин бўлди. Газ оқими тезлигини  $\sim 25$  мл/мин дан  $\sim 90$  мл / мин гача оралиқда частотани 1 Гц дан 5 Гц гача оралиқда ўзгартириш орқали бошқариш мумкин. ТНТ, гексоген ва ГМТД ва

наркотиклар морфин, кодеин, метамфетамин ва кокаин каби моддалар ионлар манбаи ҳароратини 180°C гача ошириш мумкинлиги учун анализларнинг ионлар манбаи деворларига адсорбцияланиши натижасида юзага келиш мумкин бўлган ифлосланишларсиз таҳлил қилинди.

Паст босимли тўсиқли разрядли ионлар манбаида портловчи моддалар



6-расм. Портловчи моддаларнинг масс-спектрлари.

тадқиқ қилиниб, унда газ киритиш учун ички диаметри 0.115 мм ва узунлиги 12 мм бўлган никелли капиллардан фойдаланилди. Манфий зарядланган диэлектрик деворнинг таъсири диэлектрик тўсиқ разрядли (ДТР) ионлар манбаига тўрсимон цилиндр шаклдаги электродни ўрнатиш орқали ўрганилди. Тўрсимон электрод қўйилганда, қўйилмаган ҳолатига нисбатан сигналнинг сезиларли кучайиши кузатилди. Гексоген, октоген, НГ ва ПЭТН каби портловчи моддалар ҳаттоки, энг юқори ҳароратларда (180°C) ҳам NO<sub>3</sub><sup>-</sup> кластерли ионлари сифатида кузатилди. Ушбу ҳолат кластерли ионлар [M + NO<sub>3</sub>]<sup>-</sup> ҳосил бўлишида боғланиш энергиялари кучли эканлигини кўрсатади. [M + NO<sub>3</sub>]<sup>-</sup> кластерлар ионлар сигналларининг интенсивлиги ионлар манбаи босимини ~38 кПа гача ўзгартирилганда, Ле Шателье қонунига биноан кучли ошиши кузатилди. Бироқ ион [TNT-NO] учун энг кучли сигнал 0.6 кПа дан ~38 кПа гача бўлган интервалда, фақат ~1 кПа да энг кучли сигнал кузатилди. Ионлар манбаидаги босимни тўғридан тўғри ўлчаш

қийинлиги туфайли, босим Хагена-Пуазейл тенгламасидан фойдаланилган ҳолда баҳоланди. Диаметри d ва узунлиги l га тенг бўлган цилиндр формадаги труба учун тенгламанинг умумий кўриниши қўйидагича бўлади:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\pi d^4}{128\eta} \frac{dP}{dl} \quad (4)$$

$dV / dt$  – ҳажмий исроф,  $\eta$  – динамик қовушқоқлик ва P - босим. Қисилган оқим учун (4) тенгламани газни ўтказиш қобилияти Q орқали ёзиш мумкин бўлиб, бунда  $Q = d(PV)/dt$ . Тенгламани 1 чи ва 2 чи нуқтадаги трубка узунлиги ва босими бўйича интеграллаб ламинар оқим шароити учун

газни ўтказа олиш қобилияти учун умумий тенгламани қуйидагича ҳосил қиламиз:

$$Q = \frac{\pi d^4 (P_1^2 - P_2^2)}{256 \eta l} \quad (5)$$

Изотермик ва динамик қовушқоқлик доимийлик шарти билан қуйидагича ҳосил бўлади:

$$\frac{d_1^4 (P_1^2 - P_2^2)}{L_1} = \frac{d_2^4 (P_2^2 - P_3^2)}{L_2} \quad (6)$$

$P_1$  - атмосфера босими,  $P_2$  – ионлари манбаидаги босим и  $P_3$  – масс-спектрометрнинг биринчи вакуум системасидаги босим. Шулар асосида 0.115 мм ли тирқишли капилляр фойдаланилганда ионлар манбаидаги босим 38 кПа ни ташкил қилди.

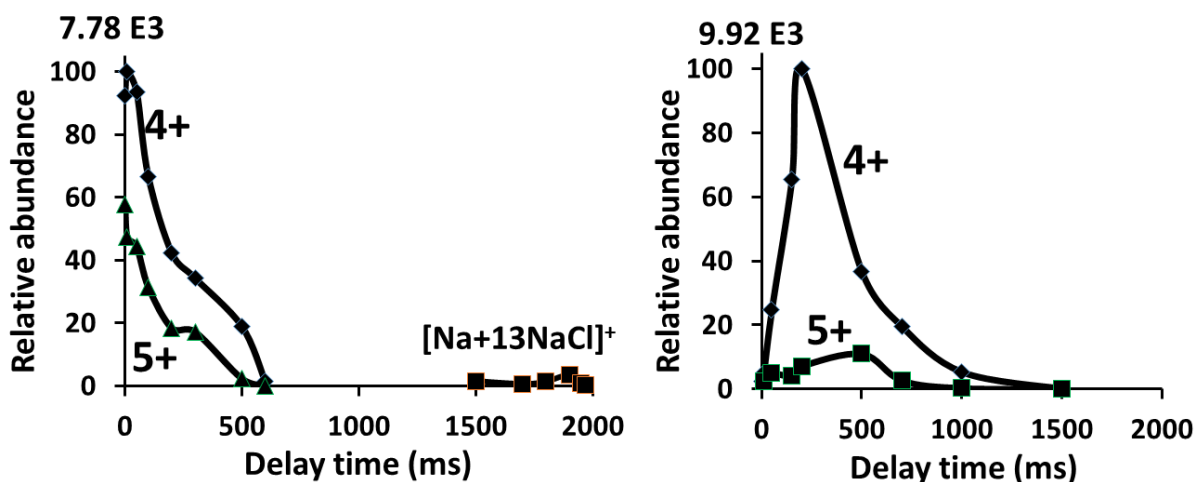
Қийин учувчи моддаларнинг ультратовушли кескич ва сўнгра ДТР ионлар манбаида ионлаштирадиган десорбциялашнинг иккита янги усули ишлаб чиқилди. Биринчи вариант «қаттиқ-қаттиқ» трайбодесорбция деб номланди ва бир қатор қийин учувчан органик моддаларни таҳлил қилиш учун фойдаланилди. Қуйи молекулали бирикмаларнинг десорбцияси қаттиқ/қаттиқ динамик ишқаланишни юзага келтириш орқали ўрганилиб, ушбу динамик ишқаланиш ультратовушли кескични пластик тагликка секин ўзаро секин таъсири орқали ҳосил қилинади. Барча учувчан бўлмаган моддалар юқори бўлмаган иссиқлик парчалаш орқали десорбциялантирилди. Юмшоқ механик ишқаланиш қийин учувчи моддаларни десорбциялантиришда самарали усул бўлиши мумкинлиги аниқланди.

Яратилган иккинчи вариант «суяқ-қаттиқ» трайбодесорбция деб номланди. Сув/метанол (1/1) ~ 30 мкм ли микротомчилари пьезоэлектрик генератор ёрдамида ҳосил қилинди. Улар билан 40 кГц частотада тебранадиган силлиқ сиртга сурилган намуналар бомбардимон қилинди. Ультра товушли кескичдан десорбцияланган нейтрал молекулалар, гелийли ДТР ион манбаси ёрдамида ионлаштирилди ва наркотиклар, инсектицидлар ва портловчи моддаларнинг интенсив сигналлари олинди. 6 - расмда ТНТ, гексоген ва ПЭТН масс-спектрлари келтирилган. Ҳеч қандай фон тоқлари кузатилмади. ТНТ да молекулали ион  $[ТНТ]^+$  ( $m / z 227$ ) асосий ион сифатида, парчаланган ион сифатида  $[ТНТ - NO]^+$  ( $m / z 197$ ) кузатилди. Ультратовушли кескич ёки микротомчилар генератори ўчирилганда ушбу ионлар кузатилмади. Бундан урилаётган интерфейсдаги микротомчилар кавитацияси намуналарнинг десорбцияланишига олиб келиши мумкин, деган хулосага келинди.

Шу асосда наркотик ва портловчи моддаларнинг олинган масс-спектрлари асосий протонлашган молекулали ва аддукт ионлардан иборатлиги аниқланди. Ўзгарувчан тоқли тож разрядли ХАКИ усулларида ва ДТР ионлар манбаида портловчи моддаларнинг атмосфера ҳавосидаги ионлашувининг янги механизми таклиф қилинди.

Диссертациянинг «**Пептидлар, оксиллар ва бошқа органик моддаларни атмосфера босимида тадқиқ қилиш**» деб номланган бешинчи бобида биз томондан яратилган ва ривожлантирилган электроспрейли

усулларда ҳар хил қийин учувчи органик моддаларни юқори сезгирликда аниқлаш ва таҳлил қилишнинг тажрибавий натижалари келтирилган. Тадқиқот объектлари сифатида пептидлар, оксиллар, фармацевтик таблеткалар, бўёқлар и реал намуналар ишлатилди.



7-расм. Инсулиннинг асосий ионларини ушланиш вақтига боғлиқлиги: қўшилмаган (а) и с (б) 10 мМ  $NH_4OAc$  қўшилган.

Зондли электроспрей ионлашиши 0.2 мм диаметри титан толада амалга оширилади ва намуналарнинг ҳосил бўлган ионлари сиқувчи клапандан фойдаланиб узлукли босимли интерфейси орқали масс-спектрометрга киритилади. Вақт бўйича ажратилган пептидлар ва оксиллар ЗЭСИ масс-спектрлари сиқувчи клапан очиш вақтини поғонама-поғона кўтариб, электроспрей ҳосил бўлишига нисбатан бошқариш орқали олинди. Сиқувчи клапаннинг очилиш вақти барча тажрибаларда 20 мс бўлган. 7 - (а, б) расмларда  $10^{-5}$  М инсулин (М) ва  $NH_4OAc$  қўшмаси мавжуд  $[M + 4H]^{4+}$  (4+) ва  $[M + 5H]^{5+}$  (5+) ионларининг кечикиш вақтига боғлиқлик графиги келтирилган.  $H_2O/CH_3OH/CH_3COOH$  (65/35/1) га аралаштирилган  $10^{-5}$  М цитохром С, инсулин ва грамицидин аралашмасида намуна ионларининг кечикиш вақти тартибидан  $C \rightarrow$ инсулин  $\rightarrow$ грамицидин  $C$  кетма-кетлигида ҳосил бўлиши кузатилди.  $NaCl$  кластерли ионлари нисбатан активроқ бўлган сирт-актив моддалари камайганида ҳосил бўлишлари аниқланди. Намуналар  $NaCl$  кластерли ионларининг ҳосил бўлишидан олдин, тўлиқ электроспрейга учраши кузатилди. ЗЭСИ нинг тузлар ва детергентлар чидамлилиги сиртий-актив намуналарнинг электроспрейи билан тушунтирилади.

Тейлор конусидан ион ҳосил бўлишининг вақт характеристикалари импульсли зондли электроспрей ва наноэлектроспрей усуллари билан тадқиқ қилинди. Тейлор конусидан зарядланган томчиларнинг эмиссияланишини тест молекула сифатида цитохром С дан фойдаланиб ўлчанди. Кулон итариш кучи Тейлор конусидаги сирт таранглик кучидан катта бўлганда зарядланган томчилар тушиши бошланади. Электроспрей эмиттерига қўйилаётган импульсли кучланиш кенглигини 10 мкс дан бошлаб ўзгартириб ион тоқларининг ҳосил бўлиш поғонаси ўлчанди.  $10^{-5}$  М цитохром С учун  $[M + 9H]^{9+}$  и  $[M + 8]^{8+}$  (М: цитохром с) ионлари 400 мкс да ва 0.1 %  $AcOH$  в  $H_2O/MeOH$  (1/1).  $[M + 9H]^{9+}$  ва  $[M + 8]^{8+}$  (М: цитохром С 400 мкс  $10^{-5}$  М цитохром С учун

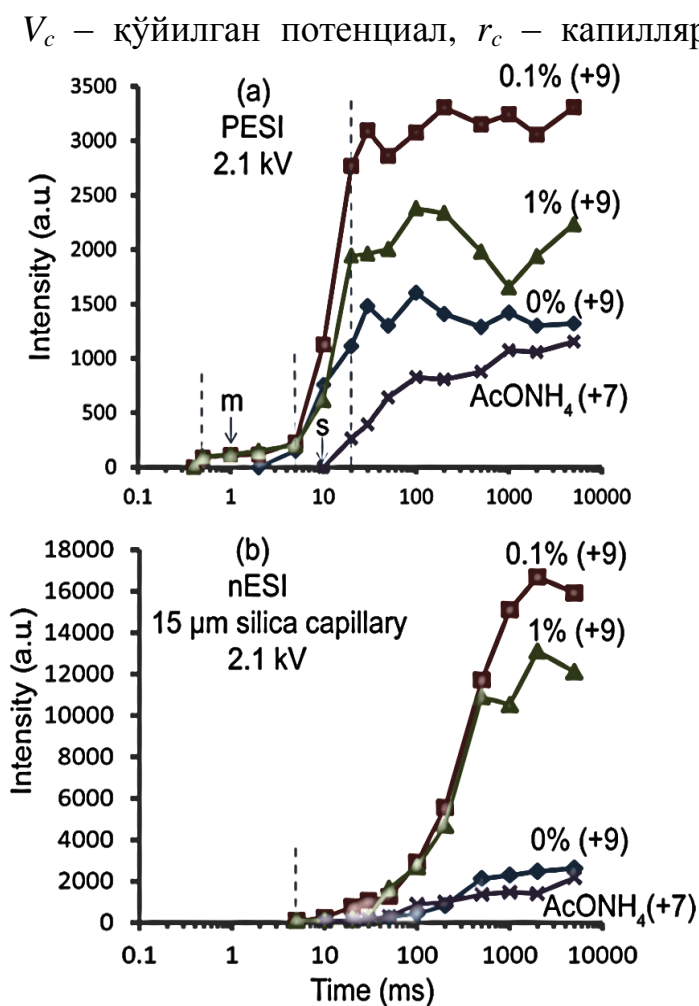


ва 0.1 %  $\text{AcOH}$  в  $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$  (1/1). Нано ЭСИ ва ЗЭСИ усуллари солиштириш учун ион токлари интенсивлиги юқори кучланиш давомийлиги вақти функцияси сифатида диаметри 15 мкм бўлган сирти металл билан қопланган кремнийли капиллярдан фойдаланган ҳолда ўлчанган (8-расм). Шунга ўхшаш тенденция нано ЭСИ, шунингдек ЗЭСИда, аммо кислотали аралашмалар учун ЭСИ (5 мс) ион сигнали ЭСИ (400 мс) дагига нисбатан кучсизроқ кузатилди. Ундан ташқари турғун электроспрей олиш учун 2 секундга яқин вақт керак бўлди. Ушбу ҳолат тажрибаларда Тейлор конусини ҳосил бўлиш вақти ЗЭСИ га кўра кўпроқ эканлигини англатади. 10 мМ  $\text{AcONH}_4$  кислота  $10^{-5}$  М цитохрома С в  $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$  га қўшилганда суяқ намунанинг оқим тезлиги ЗЭСИ ва наноЭСИ ларда бирданига камайиб кетиши аниқланди. Аралашманинг электр ўтказувчанлиги ва  $\text{NH}_4^+$  юқори энергияли салвотациясининг ошиши  $\text{AcONH}_4$  қўшганда электроспрейнинг секинлашишини тушунтириш мумкин. Капилляр учида электр майдон кучланганлиги қийматини  $E_c$  куйидаги ифода орқали баҳолаш мумкин:

$$E_c = 2V_c/[r_c \ln(4d/r_c)] \quad (7)$$

$V_c$  – қўйилган потенциал,  $r_c$  – капилляр ташқи радиуси,  $d$  – капиллярдан қарама қарши электродга бўлган масофа ЗЭСИ ва нано ЭСИ учун  $V_c$  (7) ифода ёрдамида аниқланди ва мос равишда  $10^9$  и  $10^8$  В/м қийматлар эга бўлди. ЗЭСИ (~1.2 мкл/мин) учун кузатиладиган юқори сарфи (оқим тезлиги) ўткир игна учида ҳосил бўладиган электр майдон кучланганлигининг юқорилиги учун мақсадга мувофиқдир.

Масофадан тадқиқ қилиш имконини берадиган ЗЭСИ базаси асосида буёқлар, фармацевтик таблеткалар, кофе кукуни, гуруч ва наркотиклар каби куруқ намуналар учун қобик оқимли зондли электроспрейли ионлашув (ҚО-ЗЭСИ) усули ишлаб чиқилди. Ушбу моддаларнинг манфий ва мусбат масс-спектрлари олинди ва ҚО-ЗЭСИ усули билан уларнинг физикавий-кимёвий хусусиятлари ўрганилди. Пластик трубканинг учи билан ҳосил қилинадиган электроспрей (КЗБ)-камерали



8-расм. Эмиттерга қўйилган юқори кучланишни давомийлигига ион сигналларининг боғлиқлик графиги.



заряд боғланишли қурилма ёрдамида кузатилди. Электроспрей 2.2-2.5 кВ кучланиш қўйилганда ҳосил қилинди.

Аралашма оқими тезлиги экспериментлар шароитида ўлчанди ва ~800 нл/мин ни ташкил қилди. Аралашма оқими тезлиги 800 нл/мин бўлганда 2 нл ҳажмли намунани олган  $\leq 40$  нл ҳажмли аралашма 3 с да сарф бўлади. Капиллярда 2 нл ҳажмли аралашманинг сарфланиш вақти ~0.2 с ни ташкил қилади. Нисбатан узок вақт давом этган намуналарнинг электроспрейи ҚО-ЗЭСИ ёрдамида ҳосил бўлишини аниқлатади. Ушбу ҳодисани суюқликнинг металл игна атрофида уюрмаланиши билан тушунтириш мумкин. ҚО-ЗЭСИ да кузатиладиган намуналарнинг кетма-кетлик электроспрейи, циркуляция вақтида суюқлик сиртининг сирт актив компонентларга бойиши билан ошиб бориши аниқланди ва тушунтирилди.

## ХУЛОСА

Олиб борилган тадқиқотлар натижасида қуйидаги хулосалар тақдим қилинган:

1. Омнопон молекуласининг таркибий қисмлари термоэмиттер сиртидаги биргаликдаги адсорбцияси вақтида ўзаро таъсирлашмаслиги, яъни омнопон СИ масс-спектрларида термоэмиттер сиртида гетероген реакцияларнинг маҳсулотларининг ассоциацияси натижасидаги чизиқлари кузатилмаганлиги аниқланган. Масс спектр ҳар қайси таркибий қисмларнинг масс-спектрларидан ташкил топган ва улар аддитивликда қўшилган. Омнопон моддасининг СХ/МС/МС усул билан тадқиқида кўрсатилдики, у ҳақиқатдан ҳам 5 та таркибий қисмдан ташкил топган. 5 та мураккаб аралашмалардан ташкил топган омнопонни СИ/МС усулининг юқори ажратувчанлиги туфайли хроматографик ажратишларсиз тадқиқ қилиш мумкин.

2. Қийин учувчи моддалар, яъни наркотик ва портловчи моддаларнинг молекулалари лаҳзада қиздириш ва кейин диэлектрик тўсиқли разрядда ионлаштириш усулида тола ҳарорати 155°C бўлганда ҳам парчаланишга учрамаслиги аниқланган. Бу ҳар қандай қийин учувчи моддаларнинг молекуляр массаларини аниқлаш имконини беради.

3. Биринчи марта қийин учувчи моддалар, яъни наркотик ва портловчи моддаларни самарадор десорбцияланиш масс-спектрометрик усуллари ультратовушли тебранишлар натижасида тадқиқ қилинган. Десорбцияланиш механизлари аниқланган ва ион-молекуляр реакциялари ўрганилган. Тадқиқ қилинган моддаларнинг аниқланиш чегараси ультратовушли тебранишлар билан 2 нг то 250 фг ни ташкил қилган.

4. Биринчи марта масс-спектрометрик усул билан АБКИ усулида тож разрядини ҳосил қилиш учун ўзгарувчан ток татбиқ қилинди ва ўзгарувчан токли АБКИ усули наркотик ва портловчи моддаларни «юмшоқ» ионлаштириши ўзгармас токли АБКИ усулидан кўра аниқланган. Портловчи моддаларнинг ионлашиш механизмлари ТНТ молекуласи мисолида аниқланди. ТНТ нинг квазимолекуляр, парчаланган ва аддукт ионларининг ҳосил бўлишида озон молекуласининг роли аниқланган.

5. АБКИ усули асосида қийин учувчи портловчи ва наркотик моддаларни таҳлил қилиш учун ўзгарувчан токли узлукли атмосфера босимидаги интерфейс ишлаб чиқилган. Бу ионлар манбаси кичиклиги ва ҳаво оқимининг масс-спектрометрга юкланиши пастлиги сабабли миниатюраравий (кўтариб юрадиган) масс-спектрометларда қўлланилиши мумкин.

6. Портловчи моддалар гексоген, октоген, нитроглицерин, пентаэритриттетранитрат паст вакуумли ДТРИ усули билан ҳатто ион манбасининг  $180^{\circ}\text{C}$  ли ҳароратида ҳам кластер  $[\text{M}+\text{NO}_3]^+$  ионларини бериши аниқланган. Бу натижалар портловчи моддалар молекулалари билан ион  $\text{NO}_3^-$  мустаҳкам боғланишни ҳосил қилиниши аниқланган. Тажрибалардан портловчи ва наркотик моддалар таҳлили учун ионлашиш камерасига тўр ўрнатилган ионлар манбаси, тўр ичида электрон майдон ҳосил бўлмаганлиги учун, тўр ўрнатилмагандан яхшироқ эканлиги аниқланган.

7. Узлукли атмосфера босимидаги қисқич клапанли ЗЭСИ интерфейсида 20 млс очилиш вақтида грамицидин С, инсулин и цитохром С ларнинг 10 мМ натрий хлорид қўшилган эритмасида уларнинг кетма-кет ва туговчи ионлашуви кузатилган. Сиртий актив бирикмалар сиртий активмас бирикмалардан кўра олдинроқ ионлашиши ва электроспрей эмиттери учига ёпишган эритмаларнинг водород кўрсаткичларининг ўзгариши ҳам масс-спектрларга таъсир қилиши аниқланган. ЗЭСИ усулининг натрий хлорид ва детергентларига чидамлилиги сиртий актив намуналарнинг олдинроқ электроспрейга учраши билан тушунтирилган.

8. Биринчи марта масс-спектрометриқ услуги орқали Тейлор учида зарядланган томчиларнинг ҳосил бўлиш вақти характеристикалари ЗЭСИ усулида тадқиқ қилинган. Ион сигналлари  $10^{-5}$  М цитохром С ни  $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$  (1/1) ва кислотали эритмада эмиттерга 2.1 кВ юқори кучланиш қўйилганда 400 мкс да ҳосил бўлиши аниқланган. Қиёсий тадқиқотлар шуни кўрсатдики, 2.1 кВ кучланиш берилган металл кремний билан қопланган капиллярларда наноЭСИ усулида намуналарнинг ион сигналлари 5 млс кузатилиши бошланган.

9. Ишлаб чиқилган ботувчи ЗЭСИ услуги реал намуналарга (майонез, натто, балиқ икриси и кетчуп) қўллаш мумкинлиги аниқланган. Реал намуналарнинг кетма-кет ва туговчи ионлашиши ботувчи ЗЭСИ усулида кузатилди, аммо бу аниқланган жараён эмиттерга берилаётган юқори кучланишга жуда боғлиқлиги аниқланган.

10. Куруқ намуналар учун ЗЭСИ услуги асосида намуналарни масофадан туриб олувчи қобик оқимли ЗЭСИ ишлаб чиқилган. Қобик оқимли ЗЭСИ услуги ўзининг оддийлиги ва универсаллиги учун катта ҳажмли ва мураккаб тузилишдаги куруқ намуналарни жойида ва парчаламасдан  $\sim 0.3$  мм фазовий ажратишлар билан тадқиқ қилишда қўлланилиши мумкинлиги аниқланган.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSc.27.06.2017. FM/T.34.01 ПО ПРИСУЖДЕНИЮ  
УЧЕНЫХ СТЕПЕНЕЙ ПРИ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКОМ ИНСТИТУТЕ,  
ИНСТИТУТЕ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ И ЛАЗЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ,  
САМАРКАНДСКОМ ГОСУДАРСТВЕННОМ УНИВЕРСИТЕТЕ**  

---

**ИНСТИТУТ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ И ЛАЗЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ**

**УСМАНОВ ДИЛШАДБЕК ТУРСУНБАЕВИЧ**

**РАЗВИТИЕ ИОНИЗАЦИОННЫХ МЕТОДОВ  
ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНОГО ОБНАРУЖЕНИЯ И АНАЛИЗА  
ТРУДНОЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

**01.04.04 – Физическая электроника**

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ ДОКТОРА (DSc)  
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИХ НАУК**

**ТАШКЕНТ – 2018**

**Тема диссертации доктора наук (DSc) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистана B2018.1.DSc/FM96.**

Докторская диссертация выполнена в Институте Ионно-плазменных и лазерных технологий.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице Научного совета по адресу [fti.uz](http://fti.uz) и Информационно-образовательном портале «ZiyoNet» по адресу [www.ziynet.uz](http://www.ziynet.uz).

**Научный консультант:** **Ашуров Хатам Бахронович**  
доктор технических наук, с.н.с.

**Официальные оппоненты:** **Эрвье Юрий Юрьевич**  
доктор физико-математических наук, доцент  
(Российская Федерация)

**Ташатов Алланазар Каршиевич**  
доктор физико-математических наук, доцент

**Исаханов Зинабидин Абилпейзович**  
доктор физико-математических наук, с.н.с.

**Ведущая организация:** **Ташкентский государственный технический университет**

Защита состоится «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2018г. в \_\_\_ часов на заседании Научного совета DSc.27.06.2017.FM/T.34.01 по присуждению ученых степеней при Физико-техническом институте, Институте ионно-плазменных и лазерных технологий, Самаркандском государственном университете по адресу: 100084, г.Ташкент, ул. Бодомзор йули, 2б.Тел./Факс:(+99871 )235-42-91,e-mail: [ftikans@uzsci.net](mailto:ftikans@uzsci.net).

Докторская диссертация зарегистрирована в Информационно-ресурсном центре Физико-технического института за №\_\_\_, с которой можно ознакомиться в ИРЦ по адресу:100084, г.Ташкент,ул. Бодомзор йули, 2б. Тел./Факс:(+99871) 235-30-41.

Автореферат диссертации разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2018 года.  
(протокол рассылки \_\_\_ от «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2018 года).

**Н.Р.Авезова**

Председатель научного совета по  
присуждению ученых степеней, д.т.н., с.н.с.

**О.А. Абдулхаев**

Ученый секретарь научного совета по присуждению  
ученых степеней, доктор философии по ф.-м.н.

**А.Абдурахманов**

Председатель научного семинара при научном  
совете по присуждению ученых степеней,  
д.т.н., профессор

## **ВВЕДЕНИЕ (аннотация докторской (DSc) диссертации)**

**Актуальность и востребованность темы диссертации.** В настоящее время в мире в области динамично развивающейся физической электроники одной из важных физико-химических проблем является необходимость более глубокого понимания механизма разнообразных процессов, в том числе адсорбции многоатомных молекул на поверхности нагретых твёрдых тел, а также физико-химических процессов, происходящих в газовой фазе. В практическом аспекте развития ионизационных методов для высокочувствительного и экспрессного обнаружения труднолетучих органических соединений, в том числе наркотических и взрывчатых веществ является актуальной задачей мирового научного общества. Проблема незаконного оборота природных и синтетических наркотических препаратов является также не менее актуальной, оказывающей всё более разрушительное воздействие на развитие мирового сообщества.

На сегодняшний день в мире уделяется большое внимание на развитие высокочувствительных и селективных масс-спектрометрических ионизационных методов для обнаружения и анализа труднолетучих органических соединений, в том числе наркотических и взрывчатых веществ в масштабе реального времени, а также выявление их механизмов ионизации и физико-химических параметров в вакууме и при атмосферном воздухе. В сфере реализации целевых научных исследований, в том числе научных изысканий, одной из важнейших задач является исследование адсорбции молекул опиатов, их химические превращения на поверхности, десорбция многоатомных частиц, в том числе термодесорбция ионов – поверхностная ионизация; разработка и развитие новых высокоэффективных десорбционных методов; разработка новых ультрачувствительных источников ионов взрывчатых и наркотических веществ; исследование временных профилей образования ионов труднолетучих органических веществ в электроспрейной ионизации; исследование и развитие аналитических возможностей методом зондовой электроспрейной ионизации.

В Республике Узбекистан проделаны большие научно-исследовательские работы в области физической электроники, в частности масс-спектрометрии. В этом аспекте были развиты ионизационные методы по определению свойств, ионизируемых многоатомных частиц и их характеристик взаимодействия с поверхностью, разработаны высокочувствительные и селективные методы и приборы обнаружения и анализа следовых количеств физиологически активных азотистых оснований, открывшие новое направление в газоаналитическом приборостроении. В Стратегии действий по дальнейшему развитию республики отчетливо указано стимулирование научно-исследовательской и инновационной деятельности, создание эффективных механизмов прикладного применения достижений научно-инновационной деятельности. Одной из актуальных проблем нынешнего дня является исследование механизмов разнообразных

процессов труднолетучих органических соединений, происходящих в различных средах и высокочувствительные обнаружения этих соединений.

Данное диссертационное исследование в определенной степени соответствует задачам, предусмотренных в Указе Президента Республики Узбекистан № УП-4947 «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан» от 7 февраля 2017 года, в Постановлениях Президента Республики Узбекистан № ПП-1442 «О приоритетных направлениях развития индустрии Республики Узбекистан на 2011–2015 гг.» от 15 декабря 2015 года, № ПП-2789 «О мерах по дальнейшему совершенствованию деятельности Академии наук, организаций, управления и финансирования научно-исследовательской деятельности» от 17 февраля 2017 года, в Постановлении Кабинета Министров Республики Узбекистан № 330 «О совершенствовании порядка ввоза, вывоза и транзита через территорию Республики Узбекистан наркотических средств, психотропных веществ и прекурсоров, а также контроль за их оборотом» от 12 ноября 2015 года, а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

**Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий республики.** Исследовательская работа выполнена в соответствии с приоритетными направлениями развития науки и технологий республики Узбекистан: V. «Сельское хозяйство, биотехнология, экология и охрана окружающей среды» и VI. «Медицина и фармакология».

#### **Обзор зарубежных научных исследований по теме диссертации<sup>1</sup>.**

Научные исследования в области высокочувствительных и высокоселективных обнаружений и анализа наркотиков, взрывчатых веществ, пестицидов, лекарственных препаратов, реальных образцов, пептидов и белков, а также исследования физико-химических процессов протекающих в различных средах, проводятся в ведущих центрах, в высших образовательных учреждениях в том числе: в Перьюсском университете, Национальной лаборатории Ок-Ридж (США), Яманашинском университете (Япония), в научных лабораториях компании Хитачи (Япония, Великобритания), Китайском технологическом университете, Восточно-Китайском технологическом институте, Цинхуаском университете (КНР), Национальном университете Сунь Ят-Сена (Тайвань), Седжонском университете (Южная Корея), Швейцарской высшей технической школе (Швейцария), Кранфилдском университете (Великобритания), Институтом химии им. Макс Планка (Германия).

По направлению исследований труднолетучих органических соединений, в том числе наркотических и взрывчатых веществ на мировом уровне были решены ряд актуальных проблем и получены следующие важнейшие научные результаты: метод десорбционной электроспрейной ионизации был разработан для высокочувствительного обнаружения и

---

<sup>1</sup>Обзор международных научных исследований по теме диссертации проведен на основе: <https://worldwidescience.org/topicpages/m/mass+spectrometric+methods.html> и др. источников.

анализа наркотиков, взрывчатых веществ, пестицидов, лекарственных препаратов и реальных образцов (Университет Перью, США); определен механизм десорбции и ионно-молекулярных реакции исследованных соединений; разработаны чувствительные ионизационные методы на базе термической ионизации при атмосферном воздухе для анализа наркотических и взрывчатых веществ (Национальная лаборатория Ок-Ридж, США); масс-спектрометрический метод тлеющего разряда при атмосферном давлении использован для быстрого и высокочувствительного скрининга пестицидов в пищевых продуктах (Швейцарская высшая техническая школа, Швейцария).

В настоящее время в мире ведутся исследования для разработки и развития приборов и методик, высокочувствительного обнаружения и анализа труднолетучих соединений. А также исследование физико-химических параметров этих соединений по следующим актуальным направлениям: процессы адсорбции многоатомных частиц на поверхности твердого тела; разработка ультрачувствительных методов ионизации для обнаружения взрывчатых и наркотических веществ в масштабе реального времени; выявление ионно-молекулярных реакций этих веществ при атмосферном воздухе; разработка малых ионных источников для переносного масс-спектрометра; исследование пептидов и белков для выяснения природы многозарядных ионов, а также высокочувствительного и экспрессного определения ингредиентов в реальных образцах.

**Степень изученности проблемы.** В настоящее время наркотики, взрывчатые вещества, пестициды, пептиды и белки исследованы масс-спектрометрическими методами, такими как: ионизация электронами, фотонами; под действием пучка ускоренных ионов и атомов; химической ионизацией; лазерными и спрейными способами в вакууме и при атмосфере воздуха.

В работах авторов Р.Б.Коди, Ж.А.Ларами, Ж.М.Нилес, Х.Д.Дарст обнаружены нитро взрывчатые вещества такие, как: нитроглицерин, тринитротолуол, гексоген, неорганические взрывчатые вещества – аммоний нитрат, перхлораты и азиды, а также для пероксидов – перексид ацетона и гексаметилентрипероксиддиамин методом прямого анализа в режиме реального времени. Выявлены закономерности механизма ионизации взрывчатых веществ. Пределы обнаружения исследованных взрывчатых веществ составляли в пикограммные уровни, однако в работе использован гелий как ион-реагента и разрядного газа, который затрудняет практическое применение метода.

В работе авторов Ш.Зитрина и Ж.Юнона обнаружены пять главные составляющие алкалоидов опия – морфин, наркотин, кодеин, папаверин и тебаина – методом химической ионизации в масс-спектре опия. Использованные реагенты в химической ионизации были обнаружены при давлении 0.2-0.5 мм рт.ст., изобутан и вода при давлении 0.05-0.07 мм рт. Температура источника находилась в диапазоне 155-200°C и температура зонда в диапазоне 90-160°C. Базовый пик в химической ионизации масс-

спектра опиума был ион с  $m/z$  220, который был образован в результате расщепления от молекулярного иона наркотина.

В работе авторов М.Вилм, М.Ман сообщено что, нано-жидкостная хроматография соединена с источником диэлектрической барьерно-разрядной ионизации. Обнаружение и количественное определение образцов проводились с высокоразрешающим орбитрапным масс-спектрометром в режиме полного сканирования. Несмотря на то, что система нано-жидкостная хроматография редко используются в анализе пищевых продуктов, эта связь продемонстрировала чрезвычайно высокую чувствительность при анализе пестицидов, с пределами обнаружения как 10 пг/мл. Метод был успешно испытан для анализа проб пищевых продуктов, с яблоками и детским питанием, экстрагированный с использованием подхода «Быстрый, легкий, дешевый, эффективный, надежный и безопасный». Результаты показывали, что высокая чувствительность и воспроизведение результатов нано-жидкостной хроматографии с источником диэлектрической барьерно-разрядной ионизацией способна улучшить рутинный анализ пестицидов.

Несмотря на эти исследования, развитие и разработка ультрачувствительных и недеструктивных масс спектрометрических методов является необходимой задачей для выявления физико-химических параметров в разных средах, высокочувствительного обнаружения и анализа взрывчатых и наркотических веществ в масштабе реального времени, а также для исследования и анализа пестицидов, пептидов, белков и реальных образцов.

**Связь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ высшего образовательного или научно-исследовательского учреждения, где выполнена диссертационная работа.** Диссертационное исследование выполнено в рамках плана научно-исследовательских работ следующих проектов при институте Ионно-плазменных и лазерных технологий по темам: № ФА-Ф2-Ф094 «Взаимодействие многоатомных частиц с поверхностью твердого тела: от равновесных процессов адсорбции и поверхностной ионизации до нелинейных неаддитивных эффектов во вторично-эмиссионных явлениях» (2008–2012), «Взаимодействие многоатомных частиц с поверхностью твердого тела» (2012–2016), № ФА-А15-Ф128 «Разработка, работающего в атмосфере воздуха, термодесорбционного поверхностно-ионизационного газоанализатора и с использованием технологии количественного анализа наркотиков, психотропных препаратов, пестицидов и других физиологически активных веществ в биообразцах и криминалистических материалах, в объектах окружающей среды и в продуктах питания» (2009–2011).

**Цель исследования.** Целью данной работы являлось исследование и развитие новых ионизационных методов для высокочувствительного обнаружения и анализа труднолетучих органических соединений в вакууме и при атмосферном воздухе, а также выявление физико-химических процессов на поверхности нагретых твёрдых тел и в газовой фазе.



Для достижения этой цели сформулированы следующие **задачи исследования:**

исследование аналитических возможностей поверхностно-ионизационной масс-спектрометрии (ПВИ/МС) и жидкостной хроматографии и тандемной масс спектрометрии (ЖХ-МС/МС) многоатомных молекул при совместной адсорбции – смесей опиатов опиона (морфин, кодеин, тебаин, папаверин и наркотин);

разработка и развитие новых высокоэффективных десорбционных методов на базе ультразвуковой вибрации и термического способа для малых масс ( $\geq 1000$  а.е.м.) и изучение их физико-химических параметров, проведение качественного и количественного анализа;

разработка новых ультрачувствительных источников ионов взрывчатых (также импровизированных) и наркотических веществ на базе химической ионизации переменного тока при атмосферном давлении и изучение их механизма ионизации, и ионно-молекулярных реакций при атмосферном воздухе;

исследование взрывчатых и наркотических веществ методом диэлектрической барьерно-разрядной ионизации (ДБРИ) при низком вакууме с использованием нового подхода;

исследование белка грамицидина С, цитохрома С и пептида инсулина со смешиванием натрия хлорида, а также наркотических веществ методом зондовой электроспрейной ионизации (ЗЭСИ) с использованием зажимного клапана. Выявление закономерностей механизмов ионизации последовательной и исчерпывающей зондовой электроспрейной ионизации, а также изучение актуальных органических соединений методом зондовая электроспрейная ионизация;

сравнительное исследование временных профилей образования органических ионов в процессе электроспрейной ионизации в импульсно-зондовой электроспрейной и нанонаноэлектроспрейной ионизациях;

исследование и развитие аналитических возможностей методом зондовой электроспрейной ионизации для разных труднолетучих органических соединений и реальных образцов.

**Объектом исследования** являются взрывчатые и наркотические вещества, пестициды, пептиды, белки, и реальные образцы.

**Предметом исследования** является масс-спектрометрия, термоионная эмиссия – поверхностная ионизация многоатомных молекул на поверхности окисленных тугоплавких металлов. Масс-спектрометрия, зондовая электроспрейная ионизация, наноэлектроспрейная ионизация, химическая ионизация при атмосферном давлении, диэлектрическая барьерно-разрядная ионизация, жидкостно-хроматографически тандемная масс спектрометрия, многоатомные молекулы в низком вакууме, при атмосферном давлении и физико-химические процессы в газовой фазе.

**Методы исследования.** В диссертационной работе применены следующие методы: поверхностно-ионизационная масс-спектрометрия, жидкостно-хроматографическая тандемная масс-спектрометрия, термическая

десорбция, химическая ионизация при атмосферном давлении, диэлектрическая барьерно-разрядная ионизация, ультразвуковая десорбция и зондовая электроспрейная ионизация, метод идентификации, метод сравнений, а также методика и закон Хагена-Пуазёйля.

**Научная новизна исследования** заключается в следующем:

определена аддитивность масс спектра поверхностной ионизации смесей алкалоидов опия – опнопа, которые позволяют проводить количественный анализ смесей этих веществ без их предварительного хроматографического разделения;

выявлено, что десорбция труднолетучих веществ – наркотиков и взрывчатых веществ, методом мгновенного нагрева с последующей ионизацией диэлектрического барьерного разряда даёт только цельные молекулярные ионы исследуемых веществ, а также определено, что скорость десорбции частиц быстрее, чем термическая деструкция молекул;

впервые исследована химическая ионизация при атмосферном воздухе с переменным током взрывчатых веществ гексаметилентрипероксиддиамина, гексогена, октогена, нитроглицерина, пентаэритриттетранитрата, нитрат аммония и тринитротолуола, а также предложены новые механизмы ионизации и ионно-молекулярных реакций взрывчатых веществ методом химической ионизации при атмосферном воздухе на базе молекул тринитротолуола;

обнаружена эффективная десорбция (трайбодесорбция) молекул наркотиков, взрывчатых веществ, ионных соединений и красителей на поверхности тефлона с использованием ультразвуковой осцилляции («твёрдая-твёрдая трайбодесорбция») с последующей ионизацией методом диэлектрической барьерно-разрядной ионизацией десорбированных нейтральных частиц на поверхности;

экспериментально впервые выявлено, что динамическое трение между микрокаплями растворителя и ультразвуковыми вибрирующими твёрдыми телами («жидкая-твёрдая трайбодесорбция») может вызывать эффективную десорбцию труднолетучих соединений как наркотиков, взрывчатых веществ, ионных соединений и красителей, а также предложен механизм десорбции нейтральных частиц;

экспериментально обнаружена последовательная ионизация грамицидина С, инсулина и цитохрома С в наличие 10 mM хлорида натрия методом зондовой электроспрейной ионизации с непрерывным атмосферным давлением интерфейсом;

впервые масс-спектрометрически измерено временные профили образованных заряженных капель из кончика Тейлора методом зондовой электроспрейной ионизации.

**Практические результаты исследования.** Разработаны новые компактные высокочувствительные ионные источники переменного тока взрывчатых и наркотических веществ, которые работают при атмосфере воздуха на базе методов химической ионизации и диэлектрической барьерно-

разрядной ионизации, позволяют обнаружить труднолетучие взрывчатые вещества в атмосфере воздуха.

Разработан ионный источник взрывчатых веществ с интерфейсом прерывистого атмосферного давления, при использовании соленоидного импульсного клапана, который можно применить в миниатюрных (переносных) масс-спектрометрах.

Разработанные системы зондовой электроспрейной ионизации дают возможность высокоэффективно и экспрессно определить органические и биоорганические соединения без предварительной подготовки образца, а также изучить пептиды и белки в среде NaCl, которые безусловно имеют важную роль в области медицины и биомедицины.

**Достоверность результатов исследований** обосновывается применением новых и современных масс-спектрометрических методов. Достоверность экспериментальных результатов о взрывчатых веществах, т.е. ионно-молекулярных реакциях и предложенного механизма – роли озона был подкреплён теоретическими изучениями с помощью функциональной теории плотности (не приведено в диссертации). Полученные пределы обнаружения ионов и калибровочных кривых были проверены методом сравнения. Перед каждым измерением проверен фоновый масс-спектр и состав ионов. Обнаруженные и идентифицированные ионы сравнивались с литературными данными, тем не менее, высокоразрешающий масс-спектрометр орбитрап «Exactive+» даёт возможность определить высокоточную массу обнаруженных ионов в пределах уровней ppm.

#### **Научная и практическая значимость результатов исследования.**

Научная значимость результатов исследований методом поверхностной ионизации в вакууме настоящей диссертации заключаются в совместной адсорбции, расширяющей представления о взаимодействии сложных многоатомных молекул с поверхностью твердого тела, включающей схему адсорбций и реакций на поверхности. Предложенные механизмы ионизации взрывчатых веществ, при атмосферном воздухе расширят понимание физико-химических процессов, протекающие в газовой фазе и обнаруженная последовательная и исчерпывающая ионизация методом зондовой электроспрейной ионизации даёт информацию о физико-химических свойствах исследованных соединений.

Практическая значимость результатов исследований заключаются в том, что развитие метода поверхностной ионизации многоатомных молекул органических соединений при решении проблемы высокочувствительного обнаружения и анализа следовых количеств опиатов в сложных смесях, включая биорастворов без их предварительного хроматографического разделения, а также предложенные новые ионные источники и методы могут быть применены для высокочувствительного обнаружения и анализа труднолетучих органических соединений, в том числе, наркотических и взрывчатых веществ.

**Внедрение результатов исследования.** На основе развитие масс-спектрометрически ионизационных методов труднолетучих органических

соединений, в том числе наркотиков и взрывчатых веществ в вакууме и при атмосферном давлении:

выявленные закономерности поверхностно-ионизационной масс-спектрометрии наркотиков, а также полученные температурные зависимости и теплоты сублимации ионных токов были использованы для разработки и развития высокочувствительного термодесорбционного поверхностно-ионизационного спектрометра «Искович» который используется в бюро судебно-медицинской экспертизы областей, республики Каракалпакстан и г. Ташкента Республики Узбекистан (Справка № 811-3/131 Министерства Здравоохранения Республики Узбекистан от 7 мая 2018 года). Использование научных результатов позволило экспрессно и с высокой чувствительностью обнаружить наркотики в биообразцах;

экспериментальные подтверждения, высокая толерантность и появления кластерных ионов триглицерида (продукты присоединений с молекулами натрия) с высокой интенсивностью в биообразцах методом зондовой электроспрейной ионизации были использованы при разработке системы зондовой электроспрейной ионизационной масс-спектрометрии для медицинской диагностики компанией Шимадзу, Япония, а также развитый метод зондовой электроспрейной ионизации использован в японском правительственном проекте с высоким рейтингом «Грант-в-помощи (S)» под названием «Подход к говорящей ячейке» (Справка Университета Яманаша, Япония, от 28 июля 2017 года). Использование научных результатов позволило различать здоровые и раковые клетки в биотканях пациента, а также произвести мониторинг динамических процессов на месте или в реальном времени, происходящих в одной ячейке;

экспериментальные результаты, полученные в диссертации по исследованию мгновенного нагрева труднолетучих соединений с последующей ионизацией диэлектрической барьерно-разрядной ионизацией для взрывчатых веществ тринитротолуола и гексогена были применены при исследованиях для улучшения пространственного разрешения для выборочного отбора проб в термической десорбции и развитии ионизационных методов в зарубежных журналах (Nanoscale 17, 5708-5717, 2017, IF: 7.367; Analytica Chimica Acta, 1002, 62-69, 2018, IF: 4.95; Advances in Space Research 11, 2416-2423 2016, IF: 1.401 и т.д.). Использование научных результатов позволило улучшить пространственное разрешение сбора термических проб в термической десорбции и развивать метод диэлектрической барьерно-разрядной ионизации и десорбционного метода химической ионизации при атмосферном воздухе.

**Апробация результатов исследования.** Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на 9 международных и республиканских конференциях.

**Публикации результатов.** Полученные результаты по теме диссертации изложены в 24 научных трудах, из них 14 научные статьи в международных журналах, 1 в японском журнале, рекомендованных Высшей

аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских диссертаций.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы из 145 наименований. Работа содержит 200 страниц машинописного текста, включая 78 рисунков и 7 таблиц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** диссертации обоснована актуальность и востребованность темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследования, выявлены объекты, предмет и методы исследования, определено соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологии Республики Узбекистан, изложена научная новизна, научно-практическая значимость полученных результатов, обоснована достоверность результатов, приведены краткие сведения о внедрении результатов, представлен апробация результатов работы и структура диссертации.

В первой главе диссертации **«Ионизационные методы в вакуумных и атмосферных условиях и современное состояние анализа взрывчатых и наркотических веществ, а также пестицидов, пептидов, белков и реальных образцов»** проанализированы литературные данные по исследованию в области разработки и развитию новых высокочувствительных ионизационных методов в вакууме и при атмосферном воздухе для обнаружения и анализа наркотических и взрывчатых веществ, а также пестицидов, пептидов, белков и реальных образцов. Выявлено, что несмотря на большой прогресс в открытии новых методов ионизации и десорбции в ближайших двух-трёх десятилетиях всё ещё остаётся актуальной развитие высокочувствительных десорбционных и ионизационных масс-спектрометрических методов для обнаружения и анализа наркотических и взрывчатых веществ в масштабе реального времени, а также пестицидов, пептидов, протеинов и реальных образцов. Исследования ионно-молекулярных реакций этих веществ, происходящие в газовой фазе и установления механизма ионизации, являются актуальной с фундаментальной точки зрения. Также сделано заключение и сформулированы задачи диссертационной работы.

Во второй главе **«Описание масс спектрометрических экспериментальных установок и методики исследований»** приведены основные экспериментальные масс-спектрометрические методы исследования органических соединений в условиях высокого вакуума и при атмосферном воздухе, многие из которых разработаны и развиты во время выполнения диссертационной работы. Поверхностно-ионизационный экспериментальный масс-спектрометрический материал настоящей работы получен с использованием масс-спектрометра MX-1320, модернизированного для поверхностной ионизации (ПВИ) и исследования труднолетучих молекул. Вместо источника электронной ионизации был

использован сконструированный источник ПВИ. В качестве термоэмиттера использованы окисленные проводочные эмиттеры из вольфрама диаметром 0.2 мм и длиной 58 мм, приведена технология получения таких эмиттеров. Молекулярный поток исследуемых веществ формировался с помощью стандартной кварцевой ячейки Кнудсена. Ввод ампулы с веществом в источник ионов осуществлялся с помощью шлюзовой системы. Ионный ток регистрировался вторичным электронным умножителем ВЭУ-1А и записывался потенциометром КСП-4.

Установка ЖХ/МС/МС использованная для экспериментов алкалоидов опия-омнофона, состоит из модуля разделения Waters Alliance 2790 и квадрупольного времяпролетного (QTOF) масс спектрометра, собранная Микромассом. Система управляется программным обеспечением Masslynx от Микромасс. Источником ионизации был функциональный Z-spray® электроспрейной ионизации в режиме положительных ионов.

Эксперименты при атмосферном воздухе для высокочувствительного обнаружения и анализа наркотических, взрывчатых веществ, пестицидов, пептидов, белков и реальных образцов были осуществлены следующими разработанными и модифицированными масс-спектрометрическими методами.

Схема экспериментальной системы метода мгновенной десорбции/масс спектрометрии с источником диэлектрического барьерного разряда приведен на рис. 1. Для мгновенного нагрева и десорбции образцов использовалась нить проволока из нержавеющей стали (SUS) с формой шпилька диаметром 0.4 мм. Нить накатывалась вниз и вверх по вертикальной оси с помощью двигательной системы. Вначале нить находилась на самом высоком уровне и один цикл занял 0.3 с. После того, как нить накатывалась до самого высокого положения, ее положение было опущено с помощью манипулятора. Опускаемое расстояние определяется глубиной вторжения. Глубина вторжения составляла 0.1 мм во всех измерениях. Твердые образцы помещены на вогнутой чашке из нержавеющей стали диаметром 8 мм. Десорбированных газообразных молекул ионизированы с источником ионов ДБР ионизацией с использованием гелия.

Были разработаны эффективные ультразвуковые десорбционные методы для нелетучих органических соединений с последующей ионизацией с источником ДБР. Сначала была разработана система «твёрдая-твёрдая»

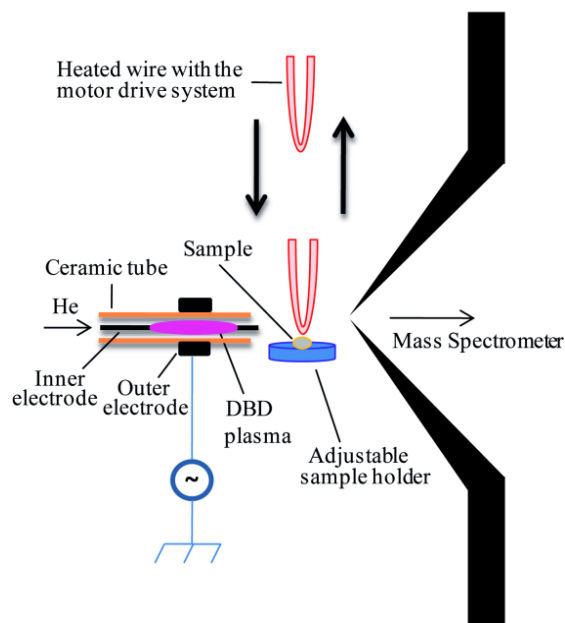


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

трайбодесорбция. Раствор образца 2 мкл осаждаются на поверхности плоского тефлона. После того, как жидкий образец был высушен на воздухе, осажденный образец десорбировался, с очень осторожным касанием подложки ультразвуковым резаком (20 Вт, 40 кГц, амплитудой колебаний: 16 мкм). В результате прикосновений на поверхности подложки появились повреждения, наблюдаемые невооруженным глазом.

Затем была разработана система «жидкая-твёрдая» трайбодесорбция. 1 мкл раствора образца – вода/метанола (1/1) наносится на лезвие ультразвукового резака (частота: 40 кГц, амплитуда колебаний: ~12 мкм, SUW 30-30СТ). Диаметр нанесенного пятна образца составлял около 1.5 мм (~2 мм<sup>2</sup>). Капля жидкости высушилась примерно через 10 мин при комнатной температуре. Микрокапельки воды/метанола (1/1) образовались пьезоэлектрическим генератором микрокапель (Microjet, IJHC-10), изготовленным для струйных принтеров. Капли диаметром ~30 мкм (объем: ~10 пиколитр) были направлены перпендикулярно к плоской поверхности лезвия, на который был нанесен образец. Частота генератора капель было установлена на 100 Гц. Расстояние между соплом микроструйного генератора и лезвием было установлено на 1.5 мм.

Первый вариант ионного источника атмосферного давления химической ионизации с переменным и постоянным током была изготовлена с использованием иглоукалывания иглы из нержавеющей стали (внут. д.: 0.12 мм, диаметр наконечника: 700 нм). Эксперименты проведены с использованием масс-спектрометра с ионной ловушкой (LTQ XL). Эмиттер (игла) была размещена на расстоянии 3 мм от входа масс-спектрометра с ионной ловушкой. Температура трубки передачи ионов составляла 120°C. Автоматическое регулирование усиления было включено с максимальным временем инъекции ионов 2 мс, а количество микросканов было равно 1 (диапазон сканирования m/z:50-500). Масс-спектральные данные были получены и обработаны программным обеспечением Xcalibur 2.1.

Во втором варианте источника ионов ХИпАВ воздух (газа-носитель при атмосферном давлении) введен через никелевый капилляр с внутренним диаметром 115 микрометр и длиной 12 мм. Этот капилляр был сделан электромолдированием, а внутренняя поверхность была выработана гораздо глаже относительно другим бесшовным или полусварочным капиллярам. Использование электромолдированных капилляров имеет особое значение в этом эксперименте, поскольку потеря ионов из-за турбулентности, приводящая к столкновительной потере ионов со стенкой капилляра, становится все более серьезной с уменьшением диаметра капилляра. Измеренная величина скорости потока воздуха, транспортируемого в капилляр, была равна 41 мл/мин. Давление в первой вакуумной камере при этой скорости потока, поддерживалось на уровне 1 Торр, с помощью регулирующего клапана, который соединён с механическим роторным насосом. Эксперименты проведены с использованием времяпролетного масс-спектрометра. Для генерации коронного разряда переменного тока к игле было приложено радиочастотное напряжение 15 кГц с 2.6 кВ<sub>пп</sub>.

Источник ионов диэлектрического барьерного разряда (ДБР) низкого давления, разработанный в этой работе состоял из керамической трубки (4 мм внутренний и 6 мм внешний диаметр), который использовался в качестве диэлектрического материала. В качестве внешнего электрода служил медный кольцевой электрод, расположенный на расстоянии 2 мм от края керамической трубки. В качестве внутреннего электрода использовалось заземленное отверстие для отбора проб ионов. Для генерации ДБР было применено переменное высокое напряжение (15 кГц,  $V_{p-p}$ : 3.0 кВ) к внешнему электроду через высоковольтный источник питания. Воздух введен через электромолдированный Ni капилляр с внутренним диаметром 0.115 мм и 12 мм длиной. В диэлектрическую трубку был вставлен цилиндрический сетчатый электрод (795 меш, проволока из нержавеющей стали с диаметром 0.016 мм, прозрачность 25%) диаметром 2 мм. Эта сетка находилась в контакте с заземленным Ni капилляром и отверстием для отбора ионов проб. Температура источника ионов изменялась в диапазоне от комнатного до 180°C с использованием трехкартриджных нагревателей, встроенных в керамическом корпусе.

Разработан ионный источник химической ионизации при прерывистом атмосферном воздухе с переменным током для высокочувствительного обнаружения и анализа наркотических и взрывчатых веществ, а также для миниатюризации масс-спектрометров. Шток полиэфирэфиркетон (ПЭЭК) (диаметром 6 мм) приводился в действие с соленоидным клапаном, который может работать с переменной частотой и временем открытия/закрытия. Прокладка использовалась для уплотнения входного отверстия образца от ионизационной камеры. Метанол 0.5 мкл или раствор ацетона был введен в конечное нижнее положение входного отверстия для образца с использованием 1 мкл шприца. Испаренные образцы через впускное отверстие проб были введены в ионизационную камеру (объем: 0.17 см<sup>3</sup>), открывая электромагнитный клапан через 10-30 мс через 1 мм отверстия открытых в центре прокладки. Газообразные образцы, вводимые в ионизационную камеру, были ионизированы с коронным разрядом переменного тока, используя эмиттер с внешним диаметром 0.12 мм и диаметром наконечника 700 нм. Для генерации коронного разряда переменного тока на эмиттер подавалось 20 кГц-ное радиочастотное напряжение с 2.6 кВ<sub>pp</sub> с помощью радиочастотного генератора.

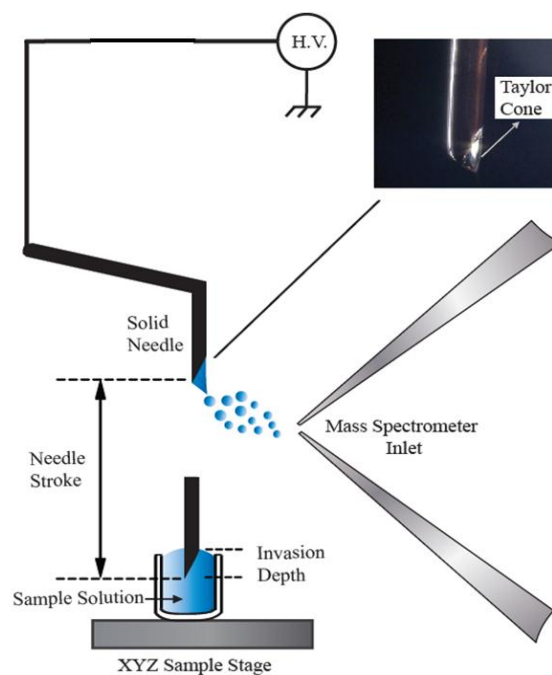


Рис. 2. Экспериментальная схема ЗЭСИ.



На базе метода зондовой электроспрейной ионизации (ЗЭСИ) были разработаны следующие способы: ЗЭСИ с прерывистым атмосферным давлением; погружающая ЗЭСИ; оболочная-потоковая ЗЭСИ. Схематический вид экспериментальной системы – зондовой электроспрейной ионизации (ЗЭСИ) показан на рис. 2. В качестве типичного электрода электроспрея была использована иглоукалывающая игла (электроспрейный эмиттер) из нержавеющей стали (0.12 мм) с диаметром кончика ~700 нм. Тем не менее, любые другие типы металлов с острым концом также могут быть использованы, как ЗЭСИ эмиттера. Эмиттер двигался вверх и вниз по вертикальной оси с помощью линейной системы с двигателем. Наименьшее положение наконечника эмиттера было всего лишь прикосновение к образцу, регулируемое с помощью x-y-z манипулятора. Захватываемый объем образца зависит от размера иглы, глубины поглощения, вязкости и поверхностного натяжения образца, а также гидрофобности поверхности иглы. При использовании металлических игл (иглоукалывания) диаметром 0.12 мм и диаметром кончика 700 нм как ЭСИ эмиттер, тогда объем образца составляет ~ 0.35 пкл с глубиной проникновения ~ 10 мкм к образцу с низкой вязкостью, таких как моча. Когда эмиттер входит в контакт с образцом, эмиттер, как и образец, удерживается земляным потенциалом. Для генерации электроспрея (ЭС) на кончик эмиттера прикладывается высокое напряжение 2 кВ, когда он перемещается на самое верхнее положение. ЭС был сгенерирован в течение 20-50 секунд для одного хода ЗЭСИ в зависимости от образца.

В главе также приведены описания использованных экспериментальных методик.

В третьей главе «**Экспериментальные исследования поверхностно-ионизационной масс-спектрометрии и жидкостно-хроматографной тандемной масс спектрометрии многоатомных молекул при совместной адсорбции – смесей опиатов омнопона**» приведены результаты экспериментальных исследований поверхностно-ионизационной масс-спектрометрии (ПВИ/МС) и жидкостно-хроматографной тандемной масс спектрометрии (ЖХ-МС/МС) многоатомных молекул при совместной адсорбции – смесей опиатов омнопона. Методом ПВИ/МС омнопона были получены масс-спектры, температурные зависимости характерных ионов и ионные токи при совместной адсорбции. Масс-спектр омнопона состоит из линий ионов, соответствующий масс-спектрам ПВИ молекул морфина, кодеина, тебаина, папаверина и наркотина. Линия иона с  $m/z$  339 соответствует молекулярному иону  $M^+$  папаверина, линии с  $m/z$  284, 298, 310, 412 – квазимолекулярным ионам  $(M-H)^+$  морфина, кодеина, тебаина и наркотина соответственно. В масс-спектре, как и в масс-спектрах отдельной адсорбции молекул опиатов наблюдаются серии линий ионов  $(M-H-2nH)^+$ , образованные элиминированием из молекул морфина и кодеина – до 9, тебаина – 7, наркотина – 3, папаверина – одного атомов водорода.

В масс-спектре омнопона при температурах эмиттера  $T > 900$  К главной является линия иона гидрокотарнина с  $m/z$  220, образующаяся из продукта фрагментации молекул наркотина на поверхности эмиттера. При температуре ячейки  $t_{исп} = 375$  К и эмиттера  $T_{эм} = 1000$  К ее плотность составляла  $1.5 \cdot 10^{-9}$  А/см<sup>2</sup> тогда как  $T_{эм} < 900$  К главной является линия иона с  $m/z$  144 со структурой N-фенилметилпиридиния, характерно только для ПВИ морфиноподобных молекул. При  $t_{исп} = 405$  К и  $T_{эм} = 750$  К ее плотность была  $\approx 1 \cdot 10^{-8}$  А/см<sup>2</sup>. Температурные зависимости ионных токов (рис.3) характерны для компонентов омнопона и соответствуют зависимостям, полученные при отдельной адсорбции молекул алкалоидов компонентов омнопона. В масс-спектре ПВИ омнопона не обнаружены линии ионов, соответствующие продуктам гетерогенных реакций ассоциации на поверхности термоэмиттера между молекулами компонентов смеси. Это служит доказательством, что при совместной адсорбции на поверхности термоэмиттера молекулы компонентов опиатов не взаимодействуют между собой.

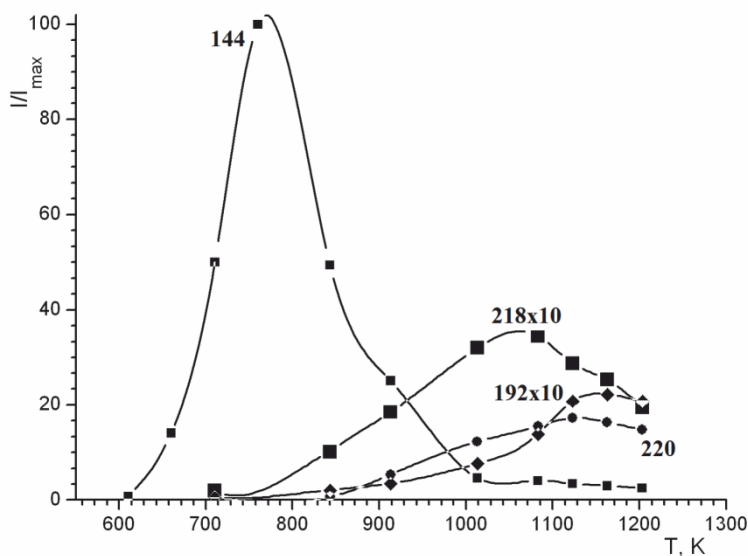


Рис. 3. Температурные зависимости токов ионов омнопона.

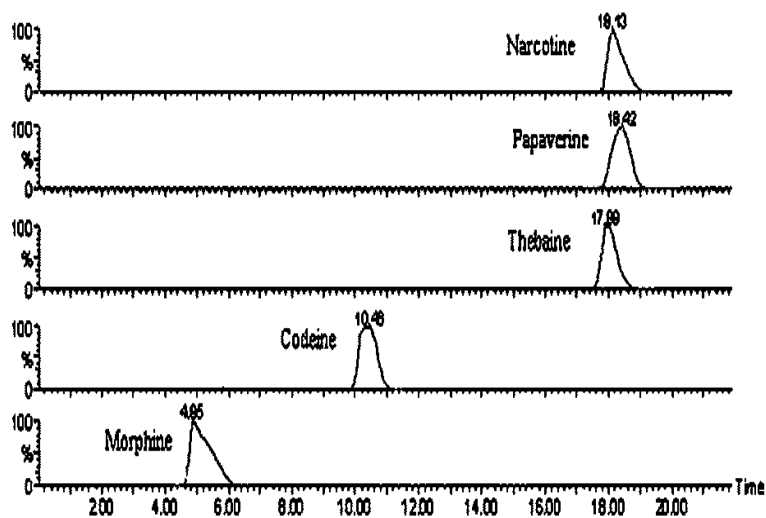


Рис. 4. Хроматограмма компонентов омнопона.

Чтобы проверить достоверность результатов ПВИ, омнопон был исследован жидкостно-хроматографной tandemной масс спектрометрией. Сначала были исследованы методом ESI Q-TOF CID эталонные соединения, то есть морфин, кодеин, тебаин, папаверин и наркотики. Азотный гетероатом, присутствующий в их структуре, делает их хорошо подходящими для ионизации электроспреем в положительном ионном режиме. Протонированный ион  $[M+H]^+$  наблюдался во всех масс-спектрах ЭСИ исследованных соединениях и обнаруживается с высокой

чувствительностью. Все соединения, а также омнопон были проанализированы в режиме МС и МС/МС (CID). Хроматографическое разделение показало (рис. 4), что омнопон действительно состоит из перечисленных веществ, а именно морфина, кодеина, тебаина, папаверина и наркотика.

В четвертой главе **«Исследование труднолетучих взрывчатых и наркотических веществ при атмосферном давлении»** рассмотрены экспериментальные результаты исследований различными разработанными и модифицированными нами методами при атмосферном давлении для высокочувствительного обнаружения и анализа взрывчатых и наркотических веществ. Исследованы ионно-молекулярные реакции этих веществ, происходящие в газовой фазе и установлены механизмы ионизации.

Разработан ионный источник мгновенной десорбции образцов с последующей ионизацией диэлектрическим барьерным разрядом для высокочувствительного обнаружения и анализа наркотических и взрывчатых веществ.

Масс-спектры получены при температуре нити 154°C и видно по масс-спектрам, только протонные молекулы наблюдаются с небольшими фрагментными ионами для морфина и кодеина (рис. 5). Как показано на рис. 5а, основной фрагмент иона морфина [морфин – H<sub>2</sub>O + H]<sup>+</sup> с m/z 268 не был обнаружен, наоборот был обнаружен кластерный ион M<sub>2</sub> морфина. Потому что, если температура образца может быть мгновенно увеличена, тогда и скорость термической десорбции образца будет осуществляться быстрее, чем термическое разложение. С увеличением температуры нити начались наблюдаться ионы фрагментов. Например, морфин дал фрагментный ион [морфин-H<sub>2</sub>O+H]<sup>+</sup> с m/z 268 с относительной интенсивностью ~20% протонированной молекулы при 200°C.

Исследованы отрицательные масс-спектры и температурные зависимости взрывчатых веществ, такие как тринитротолуол (ТНТ), гексоген, пентаэритриттетранитрат (ПЭТН) и нитрат аммония (НА). Взрывчатые вещества в растворах ацетонитрила осаждались на фильтровальной бумаге размером 3 x 3 мм<sup>2</sup>, и для измерения использовались высушенные образцы. Температура накала была 271°C. Экспериментально показано что, можно обнаружить 1 нг ТНТ, нанесенный на фильтровальную бумагу. Молекулярный ион M<sup>-</sup> при m/z 227 относительно слаб по сравнению с фрагментными ионами [M-H]<sup>-</sup> при m/z 226 и [M-NO]<sup>-</sup> при m/z 197.

Разработаны два новых источника ионов химической ионизации при атмосферном воздухе (ХИпАВ) впервые с использованием переменного тока для анализа взрывчатых и наркотических веществ. В первом варианте коронного разряда с использованием переменного тока, как ионного источника ХИпАВ разработаны две системы для изучения взрывчатых веществ – открытая и закрытая система. В открытой системе, образованная плазма на кончике эмиттера (иглы) стала диффузионной вдоль линии под радиальной электрической силой. Наоборот, плазма была ограничена в закрытой (пластиковой) системе из-за подзарядки внутренней стенки

изолятора. Диффузионная и ограниченная плазма давала различные характеристики для коронных разрядов постоянного тока.

Положительные масс-спектры перекиси ацетона (ПА) были измерены во всех четырёх комбинациях: переменного/постоянного тока и открытого/пластикового трубных систем. Хотя масс-спектры были загрязнены из-за множества фоновых сигналов, происходящих в лабораторном воздухе, аммонизированный ПА,  $[\text{ПА}+\text{NH}_4]^+$ , наблюдаются как базовый пик во всех случаях, предполагая, что коронный разряд переменного тока может быть применен в источнике ионов ХИПАВ. Фрагментный ион  $[\text{M}-\text{NO}]^-$  наблюдается как базовый пик в масс-спектрах ХИПАВ для 100 пг ТНТ в 1 мкл раствора ацетонитрила, полученные с использованием в постоянном токе и с переменным током в открытой системе. Тем не менее, квазимолекулярный ион ТНТ  $[\text{M}-\text{H}]^-$  с  $m/z$  226 и молекулярный ион  $\text{M}^-$  с  $m/z$  227 были также обнаружены в системе постоянного тока в открытой системе. Однако в открытой системе переменного тока молекулярный ион  $\text{M}^-$  ТНТ был базовым и фрагментные ионы  $[\text{M}-\text{H}]^-$  и  $[\text{M}-\text{NO}]^-$  были менее интенсивными, и указывали, что коронный разряд переменного тока является более мягким, чем постоянный ток в отрицательном режиме. Количественный анализ ТНТ был сделан в закрытой системе с использованием постоянного и переменного тока. Наблюдалась хорошая линейность в диапазоне до 2 нг для обоих случаев с коэффициентом корреляции  $R_2 \sim 0.99$ . Кончики иглы были исследованы на предмет эрозии с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) и методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС) после непрерывной 20 ч работы постоянного и переменного тока в открытой системе. Полученные спектры ЭДРС поврежденной иглы и изображения показали, что интенсивность пика кислорода  $\text{K}\alpha$  эродированного компонента намного сильнее, чем в корпусе иглы. На втором варианте

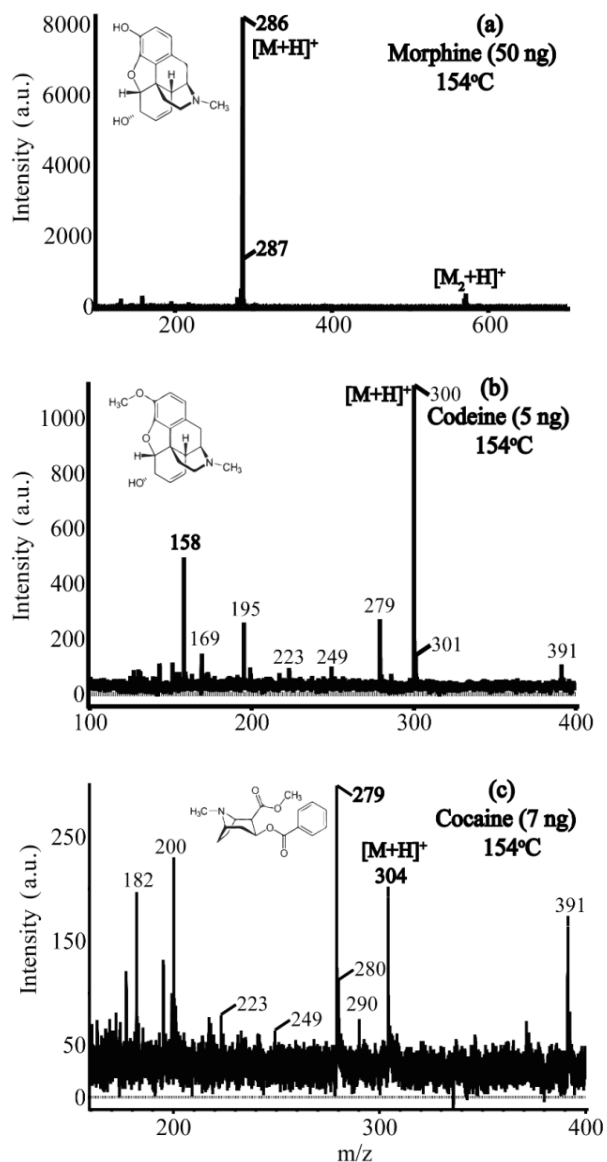


Рис. 5. Масс спектры морфина, кодеина и кокаина.

ионного источника ХИПАВ с переменным током взрывчатые вещества такие как гексоген, октоген, нитроглицерин (НГ), ПЭТН, ТНТ и НА были исследованы как в положительном, так и в отрицательных режимах. В положительном режиме не были обнаружены никакие ионы этих веществ, такие как протонированные молекулы с количеством проб 10 нг. Наоборот, отрицательные ионы не были обнаружены для 10 нг гексаметилентрипероксиддиамина (ГМТД). Отрицательные масс-спектры довольно характерны

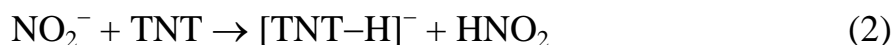
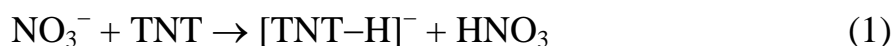
Таблица 1.

Пределы обнаружения взрывчатых веществ.

Sample (molecular mass)	Major ion	Ion source temperature (°C)	LOD (pg)
RDX (222)	$[M+NO_3]^-$ (284)	170	10
HMX (296)	$[M+NO_3]^-$ (358)	170	20
NG (227)	$[M+NO_3]^-$ (289) $[M-NO_2+HNO_3]^-$ (244)	140	50
PETN (316)	$[M+NO_3]^-$ (378) $[M-NO_2+HNO_3]^-$ (333)	140	50
TNT(226)	$[M-H]^-$ (226) $[M-NO+HNO_3]^-$ (260) $[M-NO]^-$ (197)	170	50
AN (64)	$[HNO_3+NO_3]^-$ (125)	140	2500
HMTD (208)	$[M+H]^+$ (209)	120	3000

в зависимости от химических структур соединений. Для гексоген и октоген ионы аддукта (продукт присоединения)  $[M + NO_3]^-$  наблюдались как единственные ионы продукта. В качестве фоновых ионов, образованных в воздушной плазме часто наблюдались ионы  $NO_3^-$  (m/z 62) и  $[HNO_3 + NO_3]^-$  (m/z 125). НГ и ПЭТН также дали ионы

аддукта  $[M + NO_3]^-$  в качестве основных ионов. В дополнение к  $[M + NO_3]^-$  НГ и ПЭТН дали ионы с m/z 244 и 333 соответственно. Для ТНТ был получен более интересный масс-спектр, т.е. наблюдаются следующие ионы  $[M-NO]^-$  (m/z 197),  $[M-H]^-$  (m/z 226) и  $[M-NO + HNO_3]^-$  (m/z 260). Для ТНТ,  $NO_3$  и  $NO_2$  могут также вести себя как депротонирующие реагенты, чтобы образовывать ион  $[M-H]^-$  (m/z 226) через реакции (1) и (2). Возникновение реакции (1) может объяснить отсутствие  $[M + NO_3]^-$  в масс-спектре для ТНТ.



Для выяснения реакций ионов/молекул, происходящих в воздушной плазме, азот  $N_2$  вдувался в цилиндрический канал источника ионов. По результатам исследований предложено, что  $[M-NO]^-$  может быть образовано в реакции (3), в дополнение к мономолекулярной диссоциации  $M^-$  с образованием  $[M-NO]^-$ .



Участие озона в реакции ионов/молекул будет вероятно, потому что воздух используется в качестве газа-реагента. Пределы обнаружения исследованных взрывчатых веществ приведены в таб.1.

Разработан интерфейс прерывистого атмосферного давления для масс-спектрометрии с использованием электромагнитного импульсного клапана для исследования труднолетучих взрывчатых и наркотических веществ. Исследованные зависимости между скоростью потока воздуха и частотой работы импульсного клапана были измерены на трех временах открытия клапана: 10, 20 и 30 мс. Определено, что скорость потока воздуха увеличивается от ~ 25 мл/мин до ~ 90 мл/мин, когда частота была изменена с 1 Гц до 5 Гц. Газовый образец, вводимый в ионизационную камеру ХИпАВ, можно было почти полностью эвакуировать в течение 0.3с с использованием никелевого капилляра с внутренним диаметром 0.25 мм и длиной 10 мм. Скорость потока газа можно контролировать, изменяя рабочие частоты импульсного клапана, от ~25 мл / мин с 1 Гц до ~90 мл / мин с 5 Гц. Поскольку температура источника ионов может быть увеличена до 180° С, взрывчатые вещества такие как ТНТ, гексоген и ГМТД и наркотики морфин, кодеин, метамфетамин и кокаин были анализированы без загрязнения, вызванного адсорбцией аналитов на стенке ионного источника.

Исследованы взрывчатые вещества с источником ионного барьерного разряда низкого давления с использованием никелевого капилляра с внутренним диаметром 0.115 мм и длиной 12 мм для введения газа. Влияние отрицательно заряженной диэлектрической стенки было исследовано путем установки заземленного цилиндрического сетчатого электрода в источнике ионов диэлектрического барьерного разряда (ДБР). Значительное усиление

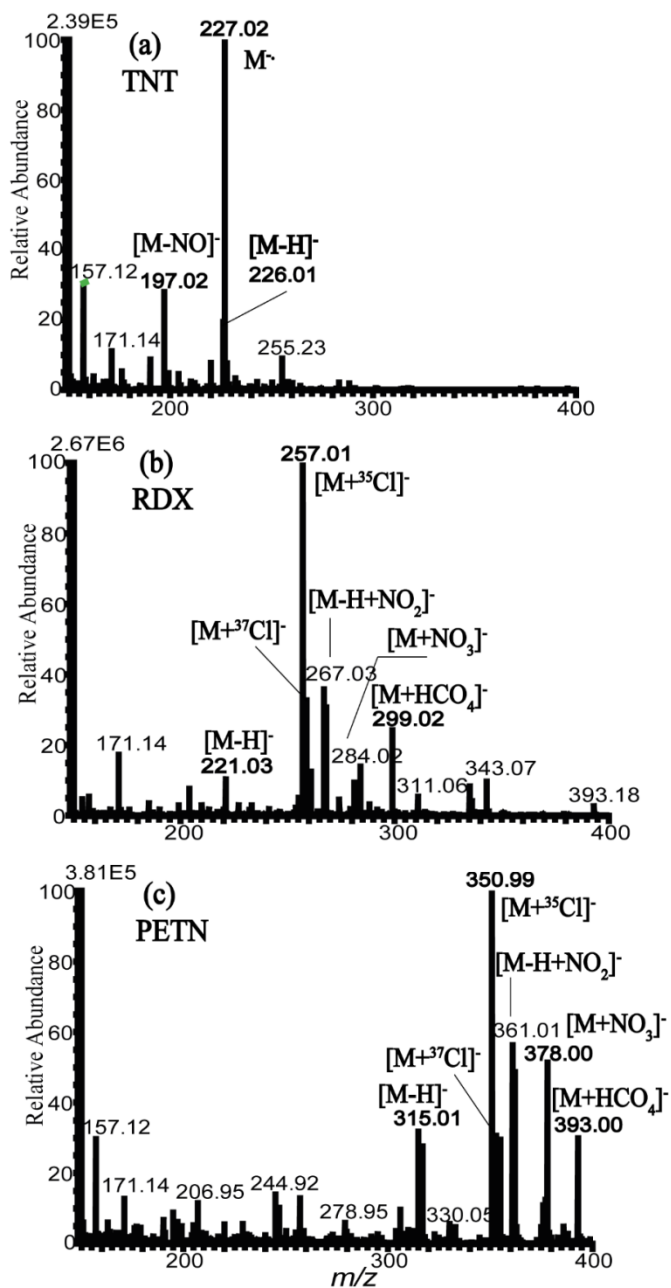


Рис. 6. Масс-спектры взрывчатых веществ.

сигнала наблюдалось с сеткой по сравнению с отсутствием сетки. Взрывчатые вещества гексоген, октоген, НГ и ПЭТН были обнаружены как кластерные ионы  $\text{NO}_3^-$  даже при самой высокой температуре ( $180^\circ\text{C}$ ), что указывает на сильное образование связей в кластерных ионах  $[\text{M}+\text{NO}_3]^+$ . Интенсивность сигналов кластерных ионов  $[\text{M} + \text{NO}_3]^+$  показали резкое увеличение с увеличением давления источника ионов до  $\sim 38$  кПа в соответствии с законом Ле Шателье. Однако для ТНТ ион  $[\text{TNT}-\text{NO}]^+$  дал самый сильный сигнал при давлении  $\sim 1$  кПа, измеренном в диапазоне от 0,6 кПа до  $\sim 38$  кПа. Прямое измерение давления источника ионов было очень сложно, поэтому давление ионного источника было оценено используя уравнение Хагена-Пуазейля. Для цилиндрической трубы с диаметром  $d$  и длины  $l$ , уравнение в общей форме будет следующим:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\pi d^4}{128\eta} \frac{dP}{dl} \quad (4)$$

где  $dV / dt$  – объемный расход,  $\eta$  – динамическая вязкость и  $P$  – давление. Для сжатого потока уравнение (4) можно записать в условиях пропускной способности газа  $Q$ , где  $Q = d(PV)/dt$ . Интеграция уравнения по длине трубки и давлению от точки 1 до 2 дает общее выражение для пропускной способности газа в режиме ламинарного потока:

$$Q = \frac{\pi d^4 (P_1^2 - P_2^2)}{256\eta l} \quad (5)$$

Принимая условие изотермической и постоянной динамической вязкости, получается

$$\frac{d_1^4 (P_1^2 - P_2^2)}{L_1} = \frac{d_2^4 (P_2^2 - P_3^2)}{L_2}, \quad (6)$$

где  $P_1$  – атмосферное давление,  $P_2$  – давление источника ионов и  $P_3$  – давление на первой вакуумной системе масс-спектрометра. Таким образом, рассчитанное давление источника ионов с использованием размера отверстия 0.115 мм было 38 кПа.

Разработаны два новых способа десорбции труднолетучих соединений с использованием ультразвукового резака с последующей ионизацией источника ионов ДБР. Первый способ была назван «твёрдая-твёрдая» трайбодесорбция и был применен к нескольким нелетучим соединениям. Изучена десорбция низкомолекулярных соединений, индуцированное твердое/твердое динамической трением с использованием ультразвуковой резки, мягко прижатой к плоской поверхности пластиковой подложки. Все нелетучие соединения десорбировались с небольшим термическим разложением (например, морфином), мягкое механическое трение может быть эффективным методом десорбции для нелетучих соединений.

Второй вариант метода был назван «жидкая-твердая» трайбодесорбция. Микрокапельки воды/метанола (1/1)  $\sim 30$  мкм диаметра были получены с использованием пьезоэлектрического генератора. Ими были бомбардированы

образцы, нанесенные на плоскую поверхность лопасти, вибрирующей ультразвуком с частотой 40 кГц. Нейтральные молекулы, десорбированные из ультразвукового резака, ионизировались с помощью ДБР гелия, образуя интенсивные сигналы образцов, включая наркотики, взрывчатые вещества и инсектициды. На рис. 6. приведены масс-спектры ТНТ, гексоген и ПЭТН. Никакие фоновые ионы не были обнаружены. Для ТНТ, молекулярный ион  $[\text{TNT}]^+$  ( $m/z$  227) наблюдался как основной ион с  $[\text{TNT} - \text{H}]^+$  ( $m/z$  226) и в качестве фрагментного иона  $[\text{TNT} - \text{NO}]^+$  ( $m/z$  197). Эти ионы не были обнаружены, когда был отключен либо вибратор лезвии, либо пьезоэлектрический генератор Микрокапель. Предполагается, что кавитация микрокапель на сталкивающемся интерфейсе может вызвать десорбцию аналитов.

Таким образом, полученные масс-спектры труднолетучих наркотических и взрывчатых веществ состоят в основном из протонированных молекулярных и аддукт ионов. Предложены новые механизмы ионизации взрывчатых веществ при атмосферном воздухе методами ХИПАВ с коронного разряда переменным током и источником ионизации ДБР.

В пятой главе **«Исследование пептидов, протеинов и других органических веществ при атмосферном давлении»** представлены экспериментальные результаты исследований различными разработанными и модифицированными нами электроспрейными методами при атмосферном давлении для высокочувствительного обнаружения и анализа различных труднолетучих органических соединений. Объектами исследований были пептиды, протеины, фармацевтические таблетки, красители и реальные образцы.

Зондовая электроспрейная ионизация (ЗЭСИ) была осуществлена с использованием титановой проволоки диаметром 0.2 мм и генерируемые ионы аналита вводились в масс-спектрометр через с интерфейсом прерывистого атмосферного давления с использованием зажимного клапана. Масс-спектры ЗЭСИ разрешенные во времени пептидов и белков были получены путем постепенного увеличения времени задержки открытия зажимного клапана относительно образования электроспрея, когда прилагается высокое напряжение к эмиттеру. Время открытия зажимного клапана составляла 20 мс во всех экспериментах. На рис. 7 (а, б) показаны зависимости основных ионов от времени задержки  $[\text{M} + 4\text{H}]^{4+}$  (4+) и  $[\text{M} + 5\text{H}]^{5+}$  (5+) для  $10^{-5}$  М инсулина (М) без (а) и с (б) добавлением  $\text{NH}_4\text{OAc}$ . Для смешанного раствора  $10^{-5}$  М цитохрома С, инсулина и грамицидина С в  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{COOH}$  (65/35/1) наблюдалась последовательные появления ионов аналита в порядке содержания цитохрома С→инсулина→грамицидина С. Кластерные ионы  $\text{NaCl}$  появились только после истощения более поверхностно-активных аналитов, т.е. аналиты были подвергнуты электроспрею полностью перед появлением кластерных ионов  $\text{NaCl}$ . Высокая переносимость ЗЭСИ в присутствии солей и детергентов обусловлены преимущественным электроспреем более поверхностно-активных аналитов.



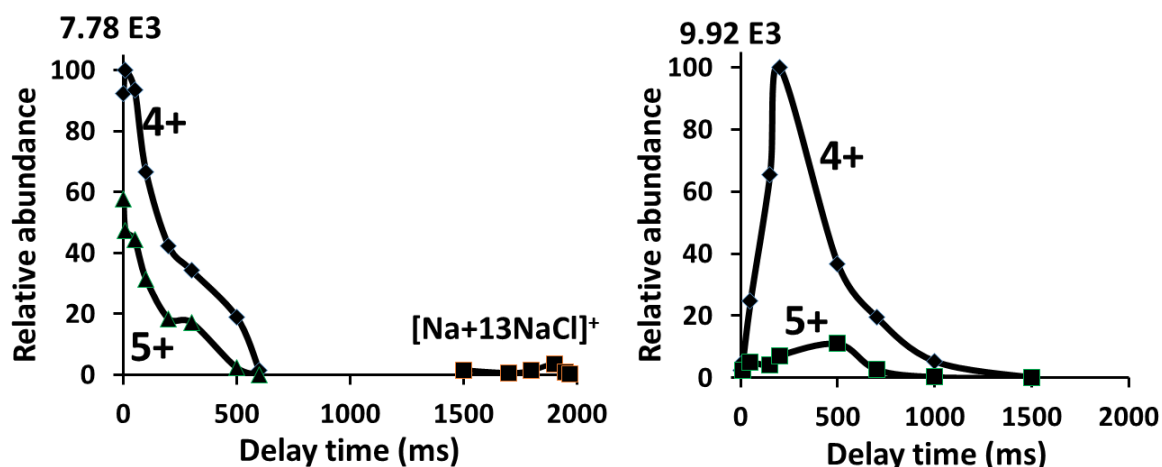


Рис. 7. Зависимость основных ионов инсулина от времени задержки: без (а) и с (б) добавлением 10 мМ  $\text{NH}_4\text{OAc}$ .

Исследованы временные характеристики ионообразования из конуса Тейлора методами зондовой электроспрейной и наноэлектроспрейной ионизации. Измерение начало эмиссии заряженных капель от конуса Тейлора осуществлено с использованием цитохрома С в качестве тестового анализата. Когда Кулоновские отталкивания становятся больше, чем поверхностное натяжение на кончике конуса Тейлора, начинается выброс заряженных капелек. Был измерен порог появления ионного сигнала, изменив ширину импульса высокого напряжения (ВН) подающихся на эмиттер электроспрея, начиная с 10 мкс. Экспериментально обнаружено что, ионные сигналы  $[\text{M} + 9\text{H}]^{9+}$  и  $[\text{M} + 8]^{8+}$  (М: цитохром С) начали появляться при 400 мкс для  $10^{-5}$  М цитохрома С и 0.1 %  $\text{AcOH}$  в  $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$  (1/1).  $[\text{M} + 9\text{H}]^{9+}$  и  $[\text{M} + 8]^{8+}$  (М: цитохром С) начали появляться при 400 мкс для  $10^{-5}$  М цитохрома С и 0.1 %  $\text{AcOH}$  в  $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$  (1/1).

Для сравнительного изучения нано ЭСИ и ЗЭСИ интенсивность ионного сигнала измерялась как функция продолжительности времени ВН с использованием кремниевого капилляра покрытым металлом с внутренним диаметром 15 мкм (рис. 8). Аналогичная тенденция наблюдалась для нано ЭСИ, а также ЗЭСИ, но появление ионных сигналов для нано ЭСИ (5 мс) для кислотных растворов было примерно на порядок ниже, чем для нано ЭСИ (400 мкс). Более того, потребовалось около 2 секунд для достижения устойчивого электроспрея. Это указывает на то, что время образования конуса Тейлора в настоящих экспериментальных условиях намного превышает чем ЗЭСИ. При добавлении 10 мМ  $\text{AcONH}_4$  в  $10^{-5}$  М цитохрома С в  $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$  скорость потока жидкого образца резко снижалась в ЗЭСИ, а также в нано ЭСИ. Увеличение электропроводности и высокой энергии сольватации  $\text{NH}_4^+$  в растворе может объяснить замедление электроспрея добавлением  $\text{AcONH}_4$ .

Значение электрического поля  $E_c$  на капиллярном кончике можно оценить с помощью приблизительного соотношения

$$E_c = 2V_c/[r_c \ln(4d/r_c)] , \quad (7)$$

где  $V_c$  – приложенный потенциал,  $r_c$  – внешний радиус капилляра,  $d$  – расстояние от капилляра до противоэлектрода. Значения  $V_c$  для ЗЭСИ и наноЭСИ оценены по формуле (7) были соответственно  $10^9$  и  $10^8$  В/м. Высокий расход (скорость потока), наблюдаемый для ЗЭСИ ( $\sim 1.2$  мкл/мин), является целесообразным из-за его высокого электрического поля, генерируемого при остром кончике иглы.

Разработан метод оболочной потоково-зондовой электроспрейной ионизации (ОП-ЗЭСИ) для сухих образцов такие как красители, фармацевтические таблетки, порошки кофе, рис и наркотиков на базе метода ЗЭСИ, позволяющий осуществление проб дистанционно. Получены положительные и отрицательные масс-спектры этих веществ и изучены их физико-химические характеристики методом ОП-ЗЭСИ. Электроспрей создаваемый кончиком пластиковой трубки наблюдался с помощью прибора с зарядовой связью (ПЗС)-камеры. Электроспрей был получен при приложении 2.2-2.5 кВ к металлической игле (эмиттер).

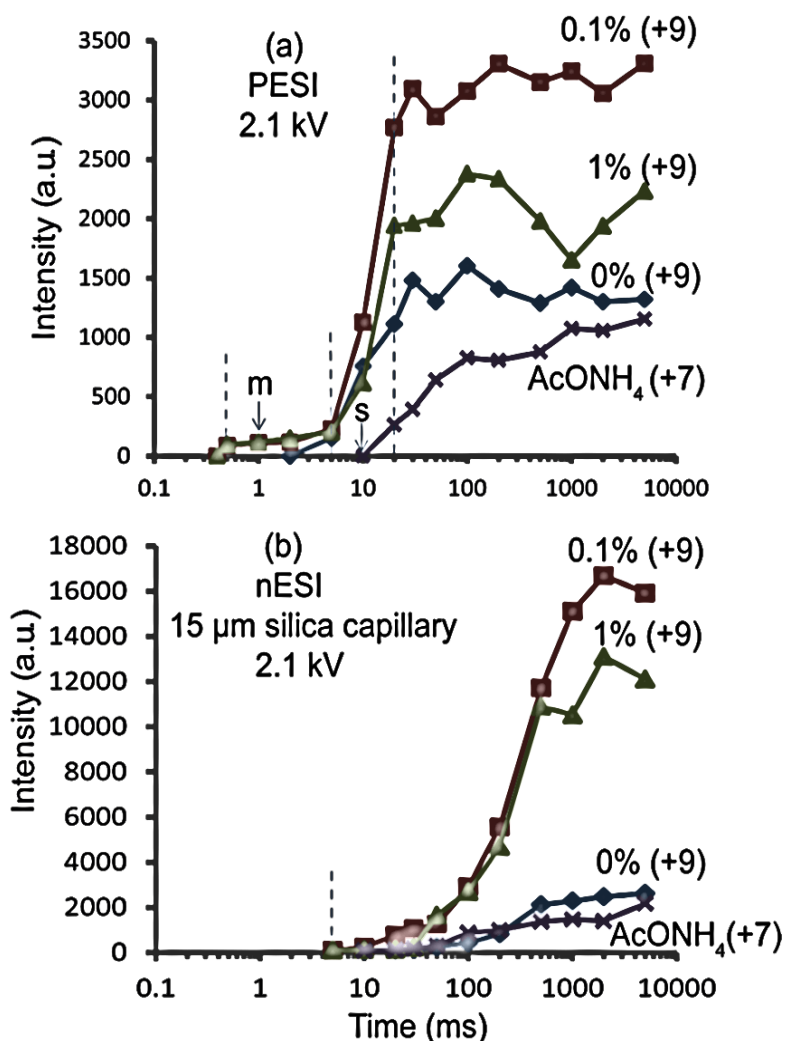


Рис. 8. Зависимости интенсивности ионного сигнала, от продолжительности времени высокого напряжения, приложенному к эмиттеру.

Скорость потока раствора была измерена  $\sim 800$  нл/мин в настоящих экспериментальных условиях. При скорости потока раствора 800 нл/мин, раствор объемом  $\leq 40$  нл для электроспрея с захваченным образцом  $\sim 2$  нл расходуется в течении  $\sim 3$  с. Время расхода раствора 2 нл в капилляре составляет всего  $\sim 0.2$  с. Более длительная продолжительность электроспрея означает, что аналиты распыляются в ОП-ЗЭСИ. Это явление может быть объяснено вихрем жидкости вокруг металлической иглы. Установлено, что возникновение последовательного электроспрея образцов, наблюдаемого в ОП-ЗЭСИ, вероятно, будет преимущественным обогащением более поверхностно-активных компонентов на поверхности жидкости во время циркуляция.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований сделаны следующие выводы:

1. Установлено, что молекулы компонентов омнопона при совместной адсорбции на поверхности термоэмиттера не взаимодействуют, т.е. в масс-спектрах ПВИ омнопона не появляются ионы, обусловленные продуктами гетерогенных реакций ассоциации между компонентами на поверхности эмиттера. Масс-спектры состоят из суммы масс-спектров ПВИ каждого компонента и, они аддитивно складываются. Изучения омнопона методами ЖХ/МС/МС подтвердили, что он действительно состоит из 5 компонентов. Благодаря высокой селективности метода ПВИ/МС можно анализировать омнопон, который состоит из 5 компонентов без предварительного хроматографического разделения.

2. Установлено, что труднолетучие соединения, такие как молекулы наркотиков и взрывчатых веществ не претерпевают разложения при температуре нити 155°C методом мгновенной десорбции с последующими ионизациями который даёт возможность установить молекулярную массу любого труднолетучего органического соединения.

3. Впервые разработаны масс-спектрометрические способы эффективной десорбции для труднолетучих соединений, таких как наркотические и взрывчатые веществ с использованием ультразвуковой осцилляции. Установлены механизмы десорбции и изучены ионно-молекулярные реакции исследованных соединений. Пределы обнаружения исследованных соединений с использованием ультразвуковой осцилляции составляло от 2 нг до 250 фг.

4. Впервые масс-спектрометрически применен переменный ток к методу ХИпАВ для генерации коронного разряда и установлено, что метод ХИпАВ с использованием переменного тока даёт мягкую ионизацию для наркотических и взрывчатых веществ, чем с использованием постоянного тока. Установлены механизмы ионизации взрывчатых веществ на базе молекул ТНТ. Выявлено что, озон играет важную роль для формирования квазимолекулярных, фрагментных и аддукт-ионов молекул ТНТ.

5. Разработано на базе метода ХИпАВ с переменным током интерфейс прерывистого атмосферного воздуха для анализа труднолетучих взрывчатых и наркотических веществ. Благодаря компактности и низкой загрузке атмосферного газа в вакуумных частях масс-спектрометра – это источник ионов может быть использован в миниатюрных (переносных) масс-спектрометрах.

6. Выявлены взрывчатые вещества, такие как – гексоген, октоген, нитроглицерин, пентаэритриттетранитрат, которые образуют кластерные ионы  $[M+NO_3]$  даже при температуре источника ионов 180°C методом ДБРИ низкого вакуума, который указывает на образование сильной связи между молекулами взрывчатых веществ с ионом  $NO_3^-$ . Экспериментально установлено, что ионный источник с сеткой, установленный в ионизационной камере более эффективен для анализа наркотических и

взрывчатых веществ чем источник без сетки благодаря наличию безполевого пространства внутри сетки.

7. Обнаружена последовательная и исчерпывающая ионизация смесей белков и пептида-грамицидина с, цитохрома с и инсулина с добавлением натрия хлорида методом ЗЭСИ, использованием зажимного клапана с временем открытия 20 мкс. Выявлено, что поверхностно-активные компоненты ионизируются раньше, чем менее поверхностное активное соединение, а также влияет на масс-спектры, разрешенные во времени изменения водородного показателя раствора образцов захваченных на кончике электроспрейного эмиттера. Высокая толерантность метода ЗЭСИ в присутствии солей и детергентов обусловлена преимущественным электроспрейом более поверхностно-активных аналитов.

8. Впервые масс-спектрометрически исследованы методом ЗЭСИ временные профили образования заряженных капель от конуса Тейлора. Выявлено, что ионные сигналы  $10^{-5}$  М цитохрома С в кислотном растворе  $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$  (1/1) были обнаружены от 400 мкс методом ЗЭСИ с применением 2.1 кВ высокого напряжения к эмиттеру. Сравнительные исследования показали, что ионные сигналы аналита были обнаружены от 5 мкс методом наноЭСИ с применением 2.1 кВ высокого напряжения к металлопокрытому кремниевому капилляру.

9. Выявлено, что разработанный метод погружная ЗЭСИ применим для анализа реальных образцов (майонез, натто, рыбная икра и кетчуп). Последовательная и исчерпывающая ионизация реальных образцов методом пЗЭСИ была обнаружена, но этот установленный процесс очень зависим от продолжительности приложения высокого напряжения к эмиттеру.

10. Разработан метод оболочная потоковая ЗЭСИ для сухих образцов на базе метода ЗЭСИ, позволяющий осуществление проб дистанционно. Благодаря своей простоте и универсальности, метод ОП-ЭСИ можно применять для анализа на месте и неразрушающего профиля сухих образцов с объемными и сложными формами с пространственным разрешением  $\sim 0.3$  мм.

**SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARDING OF SCIENTIFIC DEGREES  
DSc.27.06.2017.FM/T.34.01 AT PHYSICAL-TECHNICAL INSTITUTE,  
INSTITUTE OF ION-PLASMA AND LASER TECHNOLOGIES,  
SAMARKAND STATE UNIVERSITY**

---

**INSTITUTE OF ION-PLASMA AND LASER TECHNOLOGIES**

**USMANOV DILSHADBЕК TURSUNBAEVICH**

**DEVELOPMENT OF IONIZATION METHODS HIGHLY SENSITIVE  
DETECTION AND ANALYSIS OF LESS-VOLATILE ORGANIC  
COMPOUNDS**

**01.04.04 – Physical electronics**

**ABSTRACT OF DOCTORAL DISSERTATION (DSc)  
ON PHYSICAL AND MATHEMATICAL SCIENCES**

**TASHKENT – 2018**

**The subject of doctoral dissertation is registered at the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan under number B2018.1.DSc/FM96.**

Dissertation has been prepared at the Institute of Ion-plasma and laser technologies.

The abstract of the dissertation in three languages (Uzbek, Russian, English (resume)) has been posted on the website of the Scientific Council (<http://fti.uz/>) and on Information-educational portal «ZiyoNet» (<http://www.ziynet.uz/>).

**Scientific consultant:**           **Ashurov Khatam Bakhronovich**  
doctor of technical sciences, senior researcher

**Official opponents:**           **Hervieu Yuri Yurevich**  
doctor of physical and mathematical sciences, associate professor  
(Russian Federation)

**Tashatov Allanazar Karshievich**  
doctor of physical and mathematical sciences, associate professor

**Isakhanov Zinaobidin Abilpeyzovich**  
doctor of physical and mathematical sciences, senior researcher

**Leading organization:**       **Tashkent State Technical University**

The defense will take place on «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2018 at \_\_\_\_\_ at the meeting of the Scientific Council number DSc.27.06.2017.FM/T.34.01 at the Physical-Technical Institute, Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies, Samarkand State University (Address: 100084, 2b, Bodomzor yoli str., Tashkent city, Uzbekistan. Phone: (99871) 235-42-91, e-mail: ftikans@uzsci.net.

The doctoral dissertation is can be looked through in the Information-Resource Centre of the Physical-Technical Institute (is registered № \_\_\_ ) (Address: 100084, 2b, Bodomzor yoli str., Tashkent, Uzbekistan. Phone: (99871) 235-42-91.

The abstract of the dissertation is sent out on «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2018.  
(mailing report № \_\_\_\_\_ on «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2018).

**N.R.Avezova**

Chairman of scientific council on award of scientific degrees, doctor of technical sciences, senior researcher

**O.A. Abdulkhaev**

Scientific secretary of scientific council on award of scientific degrees, PhD in physics and mathematics

**A. Abdurakhmanov**

Chairman of scientific seminar under scientific council on award of scientific degrees, doctor of technical sciences, professor

## INTRODUCTION (abstract of DSc thesis)

**Topicality and necessity of the thesis.** Over the past decades, the problem of terrorism has taken on a global scale and tends to grow steadily. Moreover, the problems of abuse of natural and synthetic narcotic drugs and their illegal circulation are no less relevant, which has an increasingly destructive effect on the development of the world community. Therefore, the development of methods for highly sensitive and rapid detection of these substances is an urgent task of the scientific community of the world. Simultaneously, the study of their physical and chemical processes taking place in various media is of no less interest from the fundamental point of view.

**Conformity of the research to the priority areas of science and technology development of the Republic of Uzbekistan.** The present research work has been carried out in accordance with the priority areas of science and technology of the Republic of Uzbekistan in the framework of PAR-V «Agriculture, Biotechnology, Ecology and Environmental Protection" and PAR-VI "Medicine and Pharmacology".

**Review of international research on the topic of dissertation.** Research in the field of high sensitive and selective detection and analysis of non-volatile organic compounds is carried out in the leading centers, institutes and universities of developed countries, such as the scientific laboratory of the company Hitachi (Japan, Great Britain), Purdue University (USA), Oak Ridge National Laboratory (USA), universities of Japan, Austria, Belgium, Taiwan, China and Switzerland.

**Problem development status.** The main problem of sensitive detection and analysis of low volatile organic compounds is low efficiency of existed mass-spectrometric methods.

**Relevance of the dissertation research to the plans of scientific-research works.** The research presented in the dissertation is carried out in accordance with the approved research work plans of the Institute of ion-plasma and laser technologies in the framework of the Republic of Uzbekistan of the State Research and Development Programs.

**The purpose of the research** is to study and develop new ionization methods for highly sensitive detection and analysis of low-volatile organic compounds in vacuum and atmospheric pressure, as well as the reveal of physical and chemical processes on the heated solid surface and in the gas phase.

**Tasks of research work** are to study the non-volatile organic compounds with existed and developed ionization methods in vacuum and atmospheric pressure.

**The objects of the research** are low-volatile narcotic drugs, explosives, pesticides, peptides, proteins and real samples.

**The subject of research** are ionization methods and physical and chemical properties of low-volatile organic molecules.

**Methods of the research** are the mass-spectrometric ionization methods and methodologies.

**Scientific novelty of the research work** consists of the following results:

The additivity of the surface ionization mass spectra of opiate mixtures is found, which allows quantitative analysis of mixtures of these substances without their preliminary chromatographic separation;

it has been established that the rate of desorption of studied compounds much higher than rate of thermal composition with flash heating method;

revealed mechanism ionization of explosives in chemical ionization atmospheric pressure;

the first time the effective desorption of low-volatile organic compounds such narcotics, explosives and pesticides was observed using ultrasonic vibrator;

the first time was studied the temporal profiles of the probe electrospray and nanoelectrospray methods;

the sequential and exhaustive electrospray of peptides, proteins and real samples was observed with probe electrospray ionization methods;

**Practical results of research work** is the developed ionization methods can allow to detect of explosives and narcotics in real time and can be used for developing the miniature mass-spectrometers.

**Reliability of the obtained results of research** is proved by application of the modern methods and approaches on the area of mass spectrometry.

**Scientific and practical value of the research results.** The scientific value of research results of the present dissertation is broad of understanding adsorption of molecules on heated solid surface and physical and chemical processes in gas-phase.

The practical value of the research results lies in the fact that the proposed new ion sources and methods can be used for high sensitive detection and analysis of low-volatile organic compounds.

**Application of the research results.** The obtained experimental results were subjected to developing the following scientific tools such as a spectrometer of abused drugs “Iskovich”, a probe electrospray ionization system for medical diagnosis and mass spectrometry tools for sensitive detection of explosives that are used in the area of forensic toxicology, medicine and public place. (Certificate of Implementation from the Ministry of Health of the Republic of Uzbekistan, 07.05.2018 and Certificate of Implementation from the University of Yamanashi, 28.07.2017).

**Approbation of the research results.** Results of the research works have been discussed at nine international and republican scientific conferences.

**Publication of the results.** The main results of the dissertation have been published in 15 articles, including 14 out of 15 in international journals, 1 in Japanese peer-reviewed journal, as well as 9 in the materials of international and republican conferences.

**Structure and volume of dissertation.** Doctoral thesis consists of introduction, five chapters, conclusion, list of published scientific works and a list of references. It contains 200 pages of printed text including figures and tables.



**ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ**  
**СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ**  
**LIST OF PUBLISHED SCIENTIFIC WORKS**

**I бўлим (I часть; part I)**

1. D. T. Usmanov, Kh. B. Ashurov, S. Ninomiya, K. Hiraoka, H. Wada, H. Nakano, M. Matsumura, S. Sanada-Morimura, and H. Nonami. Remote sampling mass spectrometry for dry samples: sheath-flow probe electrospray ionization (PESI) using a gel-loading tip inserted with an acupuncture needle // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2018, 32, pp.407-413 (№4, Journal Citation Reports; IF=1.998).

2. D. T. Usmanov, K. Hiraoka, S. Ninomiya, L. C. Chen, H. Wada, M. Matsumura, S. Sanada-Morimura, K. Nakata and H. Nonami. Pulsed probe electrospray and nano-electrospray: the temporal profiles of ion formation from the Taylor cone // *Analytical Methods*, 2017, 9, 4958-4963 (№4, Journal Citation Reports; IF=1.900).

3. R. Takaishi, D. T. Usmanov, S. Ninomiya, Y. Sakai, K. Hiraoka, H. Wada, M. Matsumura, S. Sanada-Morimura, Hi. Nonami, and Sh. Yamabe. Analysis of fluorene and 9,9-dialkylfluorenes by electrospray droplet impact (EDI)/SIMS // *International Journal of Mass Spectrometry*, 2017, Vol. 419, pp. 29-36, (№4, Journal Citation Reports; IF=1.702).

4. D.T. Usmanov, K. Hiraoka, H. Wada, M. Matsumura, S. Sanada-Morimura, and H.Nonami. Gaseous ion formation by the cavitation occurred between aqueous solutions and the ultrasonically vibrating blade studied by mass spectrometry // *International Journal of Mass spectrometry*, 2016, 411, pp. 34–39, (№4, Journal Citation Reports; IF=1.702).

5. D. T. Usmanov, K. Hiraoka. Discontinuous atmospheric pressure interface for mass spectrometry using a solenoid pulse valve // *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 2016, 30, pp.1870-1874 (№4, Journal Citation Reports; IF= 1.998).

6. D. T. Usmanov, K. Hiraoka, H. Wada, S. Morita, and H.Nonami. Desorption of low-volatility compounds induced by dynamic friction between microdroplets and an ultrasonically vibrating blade // *Analyst*, 2016, 141, pp.1398-1404 (№4, Journal Citation Reports; IF=3.885).

7. D. T. Usmanov, Z. Yu, L. C. Chen, K. Hiraoka and S. Yamabe. Low-pressure barrier discharge ion source using air as a carrier gas and its application to the analysis of drugs and explosives // *Journal of Mass spectrometry*, 2016, 51, pp. 132–140 (№4, Journal Citation Reports; IF=2.381).

8. D. T. Usmanov, S. Saha, L. C. Chen, S. Ninomiya, M. K. Mandal, and K. Hiraoka. Probe electrospray ionization (PESI) mass spectrometry with discontinuous atmospheric pressure interface (DAPI) // *European Journal of Mass Spectrometry*, 2015, 21, 327-334, (№4, Journal Citation Reports; IF=1.022).

9. Md. A. Habib, L. Ch. Chen, D. T. Usmanov, Zhang Yu, and K. Hiraoka. Detection of explosives using a hollow cathode discharge ion source // *Rapid*

Communications in Mass Spectrometry, 2015, 29, pp. 601–610 (№4, Journal Citation Reports; IF=1.998).

10. D. T. Usmanov, L. C. Chen, Z. Yu, S. Yamabe, S. Sakaki, and K. Hiraoka. Atmospheric pressure chemical ionization (APCI) of explosives using alternating current corona discharge ion source // Journal of Mass spectrometry, 2015, Vol.50, issue 4, pp. 651-661 (selected as featured article and the front page of journal), (№4, Journal Citation Reports; IF=2.381).

11. Md. A. Habib, L. Ch. Chen, S. Ninomiya, D. T. Usmanov, and K. Hiraoka. Desorption Mass Spectrometry for Nonvolatile Compounds Using an Ultrasonic Cutter // Journal of American Society for Mass Spectrometry, 2014, Vol. 25 Iss.7, pp.1177-80 (№4, Journal Citation Reports; IF=2.786).

12. Md. A. Habib, D. Usmanov, S.Ninomiya, L. Ch. Chen, and K. Hiraoka. Alternating current corona discharge/atmospheric pressure chemical ionization (APCI) for mass spectrometry // Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2013, Vol.27, Iss. 24, pp. 2760-2766, (№4, Journal Citation Reports; IF= 1.998).

13. D.T.Usmanov, S.Ninomiya, and K.Hiraoka. Flash desorption/mass spectrometry for the analysis of less- and non-volatile samples using a linearly driven heated metal filament // Journal of the American Society for Mass Spectrometry, 2013, Vol.24, Iss.11, pp.1727-1735 (№4, Journal Citation Reports; IF= 2.786).

14. D.Usmanov, U.Khasanov, A.Pantsirev, J.Van Bocxlaer. Analysis of omnoponum by surface-ionization mass spectrometry and liquid chromatography tandem mass spectrometry methods // Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2010, vol. 53, Issue 4, pp.1058-1062, (№4, Journal Citation Reports; IF=3.225).

## **И бўлим (II часть; part II)**

15. D. T. Usmanov, S. Ninomiya, L. C. Chen, S. Saha, M. K. Mandal, Y. Sakai, R. Takaishi, A. Habib, K. Hiraoka, K. Yoshimura, S. Takeda, H. Wada, and H. Nonami. Desorption in mass spectrometry (review) // Mass spectrometry (Japan), 2017, Vol. 6 (2), S0059.

16. D. T. Usmanov and Kenzo Hiraoka. Desorption in Mass Spectrometry / The 65th Annual Conference on Mass Spectrometry, May 17-19, Tsukuba, Japan, 1D-O2-17.00, 2017.

17. D. T. Usmanov, L. C. Chen, and K. Hiraoka. Alternating current corona discharge APCI ion source for the detection of explosives / 62<sup>nd</sup> ASMS conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, June 15-19, Baltimore, Maryland, USA.

18. K. Hiraoka, D. T. Usmanov, S. Ninomiya. Analysis of non-volatile samples by flash desorption/mass spectrometry / 62<sup>nd</sup> ASMS conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, June 15-19, Baltimore, Maryland, USA.

19. D.T.Usmanov, U.Khasanov and K.Hiraoka. Simple and rapid analysis of amino acids by flash heating TOF mass spectrometry assisted dielectric barrier discharge ion source / VI International Conference on Physical Electronics, IPEC-6, October 23-25, Tashkent, Uzbekistan, pp. 24-25, 2013.

20. У. Хасанов, С.С. Исхакова, Д.Т. Усманов, У.Х.Расулев, Х.М. Хамидова, А.Ш. Азимова, А. Тухтахунова. Пиролитическая поверхностно-ионизационная спектроскопия бактерий / Международная конференция по физической электронике ИПЕС-6, с. 34-37, 2013.

21. D.Usmanov, S.Ninomiya, L. Ch. Chen, K. Hiraoka. Heat-shock desorption/mass spectrometry / The 59th Annual Conference on Mass Spectrometry, September, Osaka, Japan, p.183, 2011.

22. М.М. Ibragimova, S.S. Iskhakova, U. Khasanov, D.T.Usmanov, M.M Shakhitov. High Sensitive Detection and Analysis of Abused Codacet (Acetaminophen-Codeine) by Surface-Ionization Methods / International Conference of Forensic Toxicology, SOFT-TIAFT-2011, September 25-30, 2011, San-Francisco, USA.

23. М.М. Ibragimova, S.S. Iskhakova, D.T.Usmanov, L.T. Ikramov, U. Khasanov, U.Kh. Rasulev, M. M. Shakhitov. Feasibility of Surface-Ionization Methods for Detecting Trace Amounts of Antidiabetic Preparations / International Conference of Forensic Toxicology, International Conference of Forensic Toxicology, SOFT-TIAFT-2011, September 25-30, 2011, San-Francisco, USA.

24. D.T.Usmanov. Surface ionization mass spectrometry of polyatomic molecules / XLI International Conference the physics of interactions of charged species with crystals, May 31 – June 2, Moscow, Russia, p.167, 2011.

Автореферат «Тил ва адабиёт таълими» журнали таҳририятида таҳрирдан  
ўтказилди (15.05.2018 йил)

Босишга рухсат этилди: 25.05.2018 йил.  
Бичими 60x45 <sup>1</sup>/<sub>8</sub>, «Times New Roman»  
гарнитурда рақамли босма усулида босилди.  
Шартли босма табоғи 3,75. Адади: 100. Буюртма: № 180.

Ўзбекистон Республикаси ИИВ Академияси,  
100197, Тошкент, Интизор кўчаси, 68.

«АКАДЕМИЯ НОШИРЛИК МАРКАЗИ»  
Давлат унитар корхонасида чоп этилди.