

АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН  
ИНСТИТУТ ЭЛЕКТРОНИКИ им. У.А.Арифова

---

*На правах рукописи*  
УДК 537.58; 537.56.7; 543.51; 547.943

**УСМАНОВ ДИЛЬШАДБЕК  
ТУРСУНБАЕВИЧ**

**ПОВЕРХНОСТНО – ИОНИЗАЦИОННАЯ МАСС –  
СПЕКТРОМЕТРИЯ ОПИАТОВ**

01.04.04 – Физическая электроника

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

ТАШКЕНТ – 2009

Работа выполнена в Институте электроники им. У.А.Арифова Академии  
Наук Республики Узбекистан

**Научный руководитель:** академик АН РУ, доктор физико-  
математических наук  
**Расулев Уткур Хасанович**

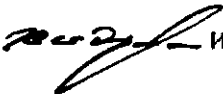
**Официальные оппоненты:** доктор физико-математических наук,  
профессор  
**Джемилев Нариман Ходжаевич**  
кандидат физико-математических наук  
**Холов Абдулла**

**Ведущая организация:** Ташкентский Государственный  
технический университет

Защита состоится «3» июля 2009 г. в 10<sup>30</sup> часов на заседании  
Объединенного специализированного совета Д 015.23.01 при Институте  
электроники им. У.А. Арифова и Институте ядерной физики АН РУ по  
адресу: 100125, Ташкент, ГСП, Академгородок, Дурмон йули, 33. Тел.: (998-  
71) 262-79-40, факс: (998-71) 262-87-67. e-mail: aie@aie.uz

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института электроники  
им. У.А. Арифова.

Автореферат разослан «3» июня 2009 г.

Ученый секретарь  
Объединенного специализированного совета,  
доктор физико-математических наук, проф.  И.Хидиров

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДИССЕРТАЦИИ

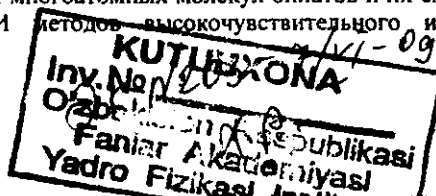
**Актуальность работы.** Исследование поверхностная ионизация (ПВИ) молекул наркотических веществ - опиатов и их смесей при отдельной и совместной адсорбции на поверхности твердого тела представляет большой научный интерес фундаментального характера. Они необходимы не только для выявления закономерности адсорбции и ПВИ молекул сложного состава, но и для разработки научных основ новых высокочувствительных, селективных ПВИ методов обнаружения и анализа следовых количеств опиатов в различных объектах и непосредственно связано с борьбой их незаконного оборота и злоупотребления, являющихся актуальной проблемой современного мира. К настоящему времени на первое место в мире по производству растительных наркотических веществ вышел регион Афганистана, поэтому эта проблема оказалась особенно актуальной в Центральной Азии.

**Степень изученности проблемы.** В настоящее время опиаты исследованы масс-спектрометрическими методами с ионизацией электронами, фотонами, под действием пучка ускоренных ионов и атомов, химической ионизацией и спрейными способами с предварительным хроматографическим разделением образцов. Данные по исследованию ПВИ молекул опиатов в периодической научной литературе отсутствуют. Так как опиаты являются азотистыми органическими основаниями, они в соответствии с установленными закономерностями ПВИ [1] должны эффективно ионизироваться путем ПВИ, что дает возможность разработать высокочувствительные и селективные методы и приборы обнаружения и анализа опиатов в сложных смесях, в т.ч. в биопробах.

**Связь диссертационной работы с тематическими планами НИР.**

Диссертационная работа выполнена в тесной связи с основными направлениями фундаментальных исследований ИЭ АН РУ, включая темы 2Ф.1 «Исследование адсорбции и поверхностной ионизации многоатомных частиц – молекул наркотиков и злоупотребляемых лекарственных препаратов» в 2000-2002 гг. Результаты работы использованы при выполнении ГНТИ проекта № 3.6.2.3. на тему «Разработка и изготовление чувствительных индикаторов и анализаторов наркотических веществ» в 2000–2002гг., а также международных грантов STCU (UZB-60) на тему «Разработка и изготовление портативного малогабаритного поверхностного - ионизационного индикатора наркотических веществ» и CRDF (UZC2-5020-TA-04) на тему «Селективное определение физиологически активных азотсодержащих веществ с использованием методов поверхностной ионизации» в 2006-2007гг.

**Цель исследования.** Целью данной работы являлись выявление закономерностей ПВИ многоатомных молекул опиатов и их смесей, развитие научных основ ПВИ методов высокочувствительного и селективного



обнаружения и анализа этих веществ в различных объектах, включая биорастворы.

#### **Задачи исследования.**

1. Изучение ПВИ молекул опиатов - морфина, кодеина, тебаина, папаверина, наркотина и героина: адсорбции молекул, их реакции на поверхности эмиттера, термодесорбция продуктов этих реакций в виде положительный ионов, состав этих ионов и температурные зависимости их токов, определение теплоты сублимации молекул, выявление мономолекулярных распадов колебательно-возбужденных многатомных ионов и оценка энергии их активации, определение эффективности ионизации молекул опиатов в вакууме и в атмосфере воздуха.

2. Изучение ПВИ молекул опиатов при совместной адсорбции – смесей морфина-кодеина, омнопона (морфин, кодеин, тебаин, папаверин и наркотин), кустарного героина, сока опийного мака и метаболитов в экстрактах биопроб, гетерогенных реакций и аддитивности масс-спектров.

3. Сравнительное исследование аналитических возможностей поверхностно-ионизационной масс-спектрометрии (ПВИ/МС) и термодесорбционной поверхностно-ионизационной спектроскопии (ТДПИС) с методами тонкослойной хроматографии (ТСХ) и хромато-масс-спектрометрии (ГХ/МС) с ионизацией электронами для выбранных представителей класса опиатов и экстрактов биологических проб потребителей этих веществ.

**Объект и предмет исследования.** Масс-спектрометрия термоионной эмиссии – поверхностной ионизации опиатов на поверхности окисленных тугоплавких металлов.

**Методы исследования.** При выполнении работы использованы поверхностно-ионизационная масс-спектрометрия и термодесорбционная поверхностно-ионизационная спектроскопия. При определении теплоты сублимации молекул опиатов и энергии активации мономолекулярных распадов материнских ионов за заданное время использована методика кривых Аррениуса. Эффективности ионизации молекул опиатов при ПВИ/МС (в вакууме) определены методом полного тока, а в атмосфере воздуха – по площади термодесорбционных поверхностно-ионизационных спектров.

#### **Основные положения, выносимые на защиту.**

1. Масс-спектры ПВИ опиатов фенантреновой структуры - морфина, кодеина, тебаина, героина, схемы адсорбции и фрагментации молекул на поверхности эмиттера, выявленные характерные гетерогенные реакции ароматизации циклов и скелетарных перегруппировок с термодесорбцией  $(M-H)^+$ ,  $(M-H-2nH)^+$  и  $(M-H-2nH-R)^+$  ионов, не имеющих неспаренных электронов с четырёхвалентным положительно заряженным атомом азота, температурные зависимости токов ионов, величины теплот сублимации молекул, растущих от тебаина (0.77 эВ) к морфину (1.25 эВ).

2. Главные серии линий ионов в масс-спектрах ПВИ морфина, кодеина, героина с  $m/z$  144,146 со структурой N-фенилметилпиридина и N-метилфенилдигидропиридина, для тебаина с  $m/z$  174, 176, со структурой N-метоксифенилметилпиридина и N-метоксифенилдигидропиридина образующиеся при разрыве только одного из трёх существующих  $\beta$  - связей относительно гетероатома азота, являющиеся характерной индикаторной линией опиатов.

3. Масс-спектры ПВИ опиатов папаверина и наркотина и их состав, температурные зависимости токов ионов и величины теплоты сублимации молекул, мономолекулярные распады колебательно-возбужденных первичных ионов в пространстве масс-спектрометра с последовательным элиминированием метильных радикалов и метоксигрупп, величины энергии активации  $E_{\text{акт}}$  этих распадов за заданное время.

4. Аддитивность масс-спектров ПВИ искусственных и природных смесей опиатов, экстрактов биопроб потребителей опиатов и возможность исследования методом ПВИ/МС процесса метаболизма опиатов.

5. Высокая эффективность ПВИ молекул опиатов, в вакууме и в атмосфере воздуха, возможность ПВИ/МС анализа их сложных смесей, в том числе экстрактов биопроб потребителей опиатов без предварительного хроматографического разделения.

#### **Научная новизна.**

1. Впервые исследована ПВИ молекул опиатов морфина, кодеина, тебаина, папаверина, наркотина и героина на поверхности окисленного вольфрама. Получены масс-спектры ПВИ, температурные зависимости токов ионов, выявлены характерные гетерогенные реакции ароматизации и диссоциации адсорбированных молекул, определены энергии сублимации  $E_{\text{суб}}$ . Выявлены каналы мономолекулярных распадов колебательно-возбужденных многоатомных ионов папаверина и наркотина на пути их движения в масс-спектрометре, оценены энергии активации  $E_{\text{акт}}$  этих распадов за заданное время.

2. Установлена аддитивность масс-спектров ПВИ в условиях совместной адсорбции смесей морфин-кодеин в различных концентрационных соотношениях, наркотического анальгетика омнопона, кустарного героина, сок опийного мака, состоящего до семи компонентов и экстрактов биопроб потребителей опиатов.

3. Экспериментально установлено, что высокая селективность ПВИ позволяет в отличие от традиционных способов ионизации, например ионизацией электронами, проводить анализ экстрактов биологических проб потребителей опиатов без предварительного хроматографического разделения.

4. Опиаты ионизируются путем ПВИ с высокой эффективностью (от 34 Кл/моль), что обеспечивает высокую чувствительность обнаружения опиатов методами ПВИ/МС и ТДПИС от  $\sim 10^{-11}$  г в анализируемых пробах.

приведена технология получения таких эмиттеров. Молекулярный поток исследуемых веществ формировали с помощью стандартной кварцевой ячейки Кнудсена. Ввод ампулы с веществом в источник ионов осуществлялся с помощью шпозовой системы. Ионный ток регистрировался вторичным электронным умножителем ВЭУ-1А и записывался потенциометром КСП-4. В дальнейшем результаты обрабатывались персональным компьютером.

Для определения эффективности ионизации опиатов в атмосфере воздуха использован термодесорбционный поверхностно-ионизационный индикатор "Искович-1" разработанный в Институте электроники имени Арифоа АН РУ [2,3].

В главе также приведены описания использованных экспериментальных методик: подготовка эмиттера и определение их температуры; определение теплоты сублимации опиатов и энергии активации мономолекулярных распадов колебательно-возбужденных первичных ионов за заданное время; определение эффективности ионизации молекул методов ПВИ/МС в вакууме и ТДПИС в атмосфере воздуха; объекты исследования и подготовка биопроб.

В третьей главе представлены результаты ПВИ хроматографически чистых стандартов (ХЧС) опиатов фенантреновой структуры - морфина, кодеина, тебаина и героина (Рис.1.) при отдельной адсорбции на поверхности окисленного вольфрама.

Масс-спектры ПВИ опиатов существенно отличаются от масс-спектров

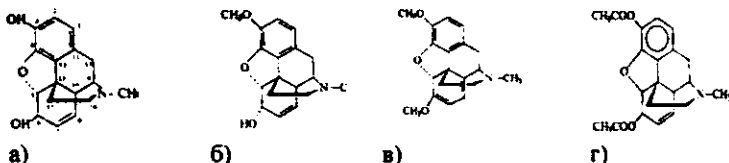


Рис.1. Структурные формулы: а - морфина с М=285, б – кодеина с М=299, в – тебаина с М=311, г – героина с М=369

ЭУ как по составу, в особенности, в области квазимолекулярных масс, так и по главным линиям (Рис.2). В соответствии с основными закономерностями образования ионов путем ПВИ  $(M-H)^+$ ,  $(M-H-2nH)^+$ ,  $(M-R)^+$  и  $(M-R-H-2nH)^+$  ионы, наблюдаемые в масс-спектре образуются при десорбции продуктов гетерогенных реакций с диссоциацией  $(C-H)_g$ ,  $(C-C)_g$ , C-O связей и дегидрированием с образованием сопряженных связей  $-C=C-C-$ , а также при скелетарных перегруппировках адсорбированных молекул опиатов.

В масс-спектрах ПВИ опиатов интенсивности линий квазимолекулярных ионов  $(M-H)^+$  в масс-спектрах ПВИ растут в порядке от морфина к тебанину, которая связана с изменением электронной природы радикалов в положении -3 и -6 от гидроксильной группы (ОН в морфине) до метокси (OCH<sub>3</sub> в кодеине и тебаине) - и ацетильных (CH<sub>3</sub>COO в героине). В

масс-спектре ПВИ кодеина, тебаина и героина внутри серии  $(M-H-2nH)^+$  линия квазимолекулярного иона  $(M-H)^+$  является главной.

Температурные зависимости тока иона  $(M-H)^+$  для опиатов фенантроновой структуры имеют колоколообразную форму и выходы гетерогенных реакций образования продуктов квазимолекулярных ионов  $(M-H)^+$  сдвинуты в область высоких температур. В масс-спектре наблюдаются линии ионов  $(M-H-2nH)^+$ , образованных элиминированием из молекулы опиатов максимально возможных (до девяти) атомов водорода. В масс-спектре ПВИ тебаина наблюдаются ионы  $(M-H-2nH)^+$  с элиминированием до 7 атомов водорода из-за наличия двойной связи. Образование ионов  $(M-7H)^+$ ,  $(M-9H)^+$  из молекул морфина, кодеина, героина и  $(M-5H)^+$ ,  $(M-7H)^+$  - из молекул тебаина происходит путем их скелетарной перегруппировки. Установлено, что с ростом степени дегидрирования продуктов реакции максимумы токов ионов  $(M-H-R-2nH)^+$  сдвинуты в область низких температур эмиттера.

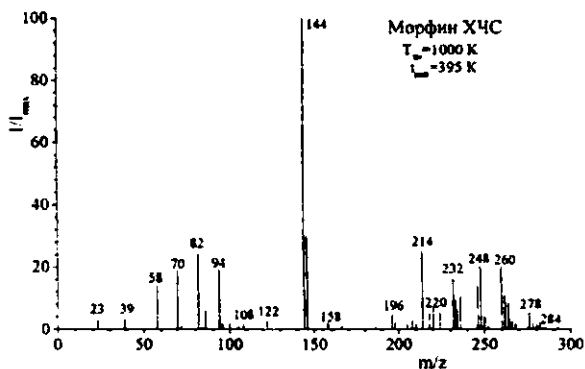


Рис.2. Масс-спектр ПВИ морфина

Серия линий ионов со структурой  $(M-H-R)^+$  и  $(M-H-R-2nH)^+$  наблюдаются в масс-спектрах ПВИ всех исследованных соединений. Среди них ионы  $(M-H_2O-2nH)^+$  образуются в результате отрыва OH (морфин, кодеин) в положении - 6 или индифферентного ("мостика" в положении - 4, - 5) кислорода (морфин, кодеин, тебаин и героин) при ароматизации колец в результате водородных перегруппировок с элиминированием из них одной молекулы воды. Им соответствуют ионы с  $m/z$  268-260 для морфина и с  $m/z$  282-274 для кодеина, а также  $m/z$  294-288 для тебаина и с  $m/z$  352-344 для героина. При элиминировании из молекулы героина радикала ацетила из положения 6 образуется серия с  $m/z$  310 - 302. Установлено, что с ростом степени дегидрирования продуктов реакции максимумы токов ионов  $(M-H-R-2nH)^+$  сдвинуты также в область низких температур эмиттера.

В соответствии с установленными закономерностями образования масс-спектров ПВИ аминов, линии ионов  $(M-R)^+$  являются главными. В масс-спектрах ПВИ морфина, кодеина и героина во всем исследованном температурном интервале главным является дуплетная серия ионов с  $m/z$  144,146, плотность которого приведена в табл.1. В масс-спектре тебаина вторая метоксигруппа (в положении - б) находится при двойной связи, что приводит к изменению главной линии от  $m/z$  144,146 к  $m/z$  174, 176. Эти ионы образуются при разрыве одного из трёх  $\beta$  - связей приводящий к образованию и десорбции иона с насыщенной связью с четырёх валентным положительно заряженным атомом азота. Кривые Аррениуса построенные для ионов  $(M-H)^+$ ,  $(M-H-2nH)^+$ ,  $(M-R)^+$  и  $(M-H-2nH-R_i)^+$  при разных температурах испарителя  $t_{исп}$  имеют одинаковые наклоны. Это свидетельствует об образовании этих радикалов из исходных молекул, поступивших на поверхность, а не из продуктов разложения этих молекул при испарении из ячейки. По их наклонам оценены теплоты сублимации молекул  $E_{суб}$  исследованных соединений (Табл. 1).

Характер хода кривых температурных зависимостей токов ионов кодеина, тебаина и героина совпадают с температурными зависимостями подобных токов ионов молекул морфина.

Среди опиатов наиболее эффективно ионизируются молекулы тебаина и определяются, в основном, радикалами в положениях - 3 и - 6, влияющих на их потенциалы ионизации и теплоты сублимации.

Таблица 1

Плотности ионных токов главных линий, эффективности ионизации и теплоты сублимации ПВИ опиатов

Вещество	Главная линия иона, $m/z$	Темп. исп., К	Температура термоэмит., К	Плотность тока иона, $A/cm^2$	Эффект. ион. Кл/моль	$E_{суб}$ , эВ
Морфин	144	395	1000	$5.4 \cdot 10^{-10}$	34	1.25
Кодеин	144	375	1000	$6.5 \cdot 10^{-10}$	41	0.83
Тебаин	174	365	1000	$1.5 \cdot 10^{-9}$	45	0.77
Героин	144	375	1000	$4.4 \cdot 10^{-10}$	35	1.09

Таким образом, результаты исследований ПВИ опиатов фенантреновой структуры морфина, кодеина, тебаина и героина показывают, что этот класс молекул ионизируется с высокой эффективностью. В масс-спектрах ПВИ опиатов фенантреновой структуры главной является серия характерных ионов с  $m/z$  144,146, которая может служить индикаторной линией опиатов.

В этой главе также приведены экспериментальные результаты ПВИ опиатов производных бензилизохинолина – папаверина и наркотина (Рис.3).

Установлено, что масс-спектр ПВИ папаверина отличается от ЭУ малолинейчатостью и состоит из  $M^+$  и  $(M-H)^+$  линий ионов, где  $M^+$  с  $m/z=339$



является главным. Интенсивность ионов с  $m/z$  296, 294, 292, 282, 100 в масс-спектре составляет менее 1%. При  $T_{эм} < 1050$  К эмиттера масс-спектр папаверина состоит только из линий ионов  $M^+$ ,  $(M-H)^+$ , что позволило

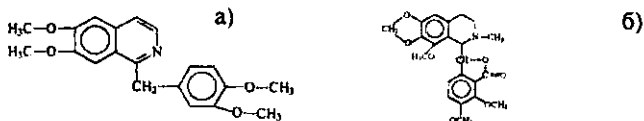
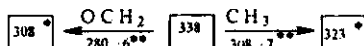


Рис.3. Структурные формулы: а – папаверина с  $M=339$ ; б – наркотина с  $M=413$

предложить поверхностно-ионизационный источник полиатомных положительных ионов органических соединений без масс-сепарации. Телота сублимации молекул папаверина, определенная по кривым Аррениуса, составила 1.07 эВ. Эффективность ионизации папаверина составила 84 Кл/моль.

В масс-спектре ПВИ папаверина обнаружены линии ионов мономолекулярных распадов колебательно-возбужденного материнского иона  $(M-H)^+$  с  $m/z=338$ . Ионы с  $m/z=323^+$  и  $m/z=308^+$  и с  $m/z=308.6^{**}$  и  $m/z=280.6^{**}$  образуются при распаде иона  $(M-H)^+$  в полевом и бесполевом пространстве масс-спектрометра, соответственно. Распад материнского  $(M-H)^+$  иона с  $m/z=338$  происходит по двум каналам с отрывами метильной и метоксигруппы по следующей схеме:



и составляют от 0,2 до 6 % (при  $T_{эм}=1000$  К) относительно главной линии. Температурная зависимость тока иона  $M^+$  имеет экспоненциальный характер роста. Ток иона  $(M-H)^+$  имеет колоколообразную форму и его спад объясняется как уменьшением выхода гетерогенной реакции, так и его интенсивным распадом. Определенные из графика Аррениуса энергии активации  $\epsilon^*$  распадов материнского иона  $(M-H)^+$  с образованием ионов  $m/z$  323<sup>+</sup>, 308.6<sup>\*\*</sup>, 308<sup>+</sup> и 280.6<sup>\*\*</sup> составили 1.07эв, 0.84эв, 0.75эв и 0.93эв, соответственно. Погрешности оценки энергии активации  $\epsilon^*$  распадов составляет  $\pm 0.1$  эВ.

Масс-спектр ПВИ наркотина более “богат” и в отличие от масс-спектра ЭУ, содержит линии  $(M-H)^+$  и  $(M-3H)^+$  ионов. Интенсивность квазимолекулярного иона  $(M-H)^+$  с  $m/z$  412 в масс-спектре ПВИ наркотина при максимуме ( $T_{эм}=1100$ К) температурной зависимости составляет 0.01%, а плотность тока -  $j=6.06 \cdot 10^{-13}$  А/см<sup>2</sup>. Молекула наркотина, адсорбированная на поверхности эмиттера, при ароматизации пиперидинового кольца фрагментируется на две части с разрывом  $\beta$  (6-12) связи относительно

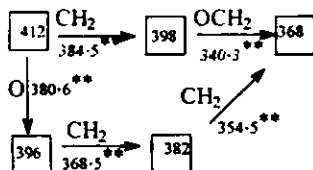
гетероатома азота. Один из фрагментов образует ион гидрокотарнина (Рис.4а.) с  $m/z$  220(218). В исследованном диапазоне температур эмиттера этот ион является главной линией в масс-спектре и при максимуме ( $T_{эм}=1050K$ ) температурной зависимости его плотность тока составляет  $j=3.1 \cdot 10^{-9} A/cm^2$ . Другой фрагмент образует ион меконина (Рис.4б с  $m/z$  194 и его температурная зависимость такая же, как иона с  $m/z$  220(218)).

Температурные зависимости токов фрагментных ионов имеют колоколообразный вид. Теплота сублимации молекул наркотина составила 1.07 эВ. При относительно высоких температурах эмиттера ( $T_{эм}=1000K$ ) в масс-спектре наркотина наблюдаются линии осколочных ионов, образованных вследствие мономолекулярных распадов колебательно-возбужденных материнских ионов (M-H)<sup>+</sup> с  $m/z$  412 и (M-3H)<sup>+</sup> с  $m/z$  410.



Рис.4. Структура ионов: а – гидрокотарнина, б - меконина

Интенсивности обнаруженных в масс-спектре ПВИ наркотина серии линий ионов с  $m/z$  398, 396, 382, 368 составляют от 0,03 до 0,25% (при  $T_{эм}=1050 K$ ) относительно главной линии. Они образуются в результате многоступенчатых распадных процессов материнских ионов с элиминированием  $CH_2$ , O,  $OCH_2$  групп. По результатам исследований выявлены пути мономолекулярных распадов материнских ионов наркотина, происходящих по следующей схеме (на примере иона с  $m/z$  412):



Энергии активации распадов с  $m/z$  340.3\*\*, 354.5\*\*, 368.5\*\*, 380.6\*\* и 384.5\*\*, определенные из графика Аррениуса составили:

$412^+ \rightarrow 398^+ + 14$ ,  $E_a=0.90$  В;  $412^+ \rightarrow 396^+ + 16$ ,  $E_a=0.80$  В;  $396^+ \rightarrow 382^+ + 14$ ,  $E_a=0.75$  эВ;  $382^+ \rightarrow 368^+ + 14$ ,  $E_a=0.80$  эВ;  $398^+ \rightarrow 368^+ + 30$ ,  $E_a=0.85$

эВ. Погрешность этих определений составляет  $\pm 0.1$  эВ. Эффективность ионизации наркотина, составила 43 Кл/моль.

Таким образом, установлено, что молекулы папаверина и наркотина ионизируются с высокой эффективностью путем ПВИ. Масс-спектры малолинейчатые и состоят из линий молекулярных  $M^+$  (папаверин) и

квазимолекулярных ионов  $(M-H)^+$ ,  $(M-H-2nH)^+$ , а также продуктов мономолекулярных распадов и достаточно информативны для высокочувствительного обнаружения и надежной идентификации этих соединений в сложных смесях.

Приведенные в этой главе результаты термодесорбционной поверхностно-ионизационной спектроскопии ХЧС опиатов в атмосфере воздуха, показывают, что термодесорбционные спектры имеют характерные для каждого вещества температуры максимума  $T_{max}$ : морфин (Рис. 5) имеет

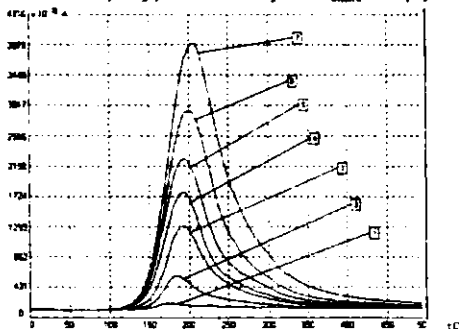


Рис.5. ТДПИ спектр морфина для разных значений количества вещества: 1-10 нг, 2-25 нг, 3-50 нг, 4 -100 нг, 5-200 нг, 6-350 нг, 7- 500 нг

наиболее высокую температуру максимума среди изученных опиатов, а наиболее низкую - кодеин. Тебалин, папаверин, наркотин и героин занимают промежуточные положения. Они коррелируют с их теплотой сублимации определенных методом ПВИ/МС. С другой стороны для каждого вещества температура максимума  $T_{max}$  с ростом количества наносимого на испаритель вещества сдвигается в область высоких температур.

Таблица 2

Пределы обнаружения и эффективности ионизации опиатов методом ТДПИС

Вещества	Предел обнар. (пмоль)	Эффект. иониз.(Кл/моль)	Линейность
Морфин	~2.5	~ 42	~2.8
Героин	~1.6	~ 74	~2.7
Кодеин	~0.81	~ 80	~3.1
Тебалин	~0.58	~112	~3.5
Папаверин	~0.88	~58	~3.0
Наркотин	~0.9	~104	~3.0

Для каждого вещества построены калибровочные кривые, нижняя граница которого определяется пределом обнаружения молекул опиатов, тогда как верхняя граница ограничена «отравлением» термоэммитера. В

таблице 2 приведены пределы обнаружения и эффективности ионизации молекул опиатов, определенных по площади зависимостей  $I(t)$  в кулонах. Определенные эффективность ионизации опиатов растут от морфина к тебаину (42 - 112 Кл/моль) и полученные результаты соответствуют данным по методу ПВИ/МС. Линейный диапазон калибровочных кривых опиатов составляет  $3 \div 3.7$  порядков величины.

Четвертая глава посвящена исследованию ПВИ искусственных и природных смесей алкалоидов опия: морфин-кодеин, омнопон, сок опийного мака, кустарный героин и экстракты биопроб потребителей опиатов в условиях совместной адсорбции молекул опиатов на поверхности термоэммиттера от 2-ух до 7-и компонентов и установлению при этом аддитивности масс-спектра ПВИ, а также выявлению аналитических возможностей методов ПВИ/МС и ТДПИС.

В масс-спектрах ПВИ бинарной смеси наблюдаются все линии ионов, характерные при отдельной адсорбции морфина и кодеина. Серия линий ионов с  $m/z$  290-298 соответствует  $(M-H-2nH)^+$  иону кодеина. Линия с  $m/z$  284 является  $(M-H)^+$  ионом морфина, а на остальные линии серии  $(M-H-2nH)^+$  ионов морфина накладываются линии ионов  $(M-H-2nH-R)^+$  кодеина с  $m/z$  282-276, также накладываются друг на друга серии линий ионов  $(M-H-2nH-R)^+$  с  $m/z$  268-260 и с  $m/z$  252-246 морфина и кодеина. В масс-спектрах ПВИ смеси морфина и кодеина не обнаружены линии ионов, связанные с продуктами ассоциативных реакций на поверхности термоэммиттера между компонентами смесей.

В одинаковых условиях эксперимента получены масс спектры ПВИ для чистых образцов морфина и кодеина, а также измерены ионные токи. Найдено, что величины ионных токов  $(M-H)^+$  и  $(M-H-2nH)^+$  кодеина, а также  $(M-H)^+$  морфина при отдельной и совместной адсорбции одинаковы (ошибка эксперимента составляла  $\sim 10\%$ ). Абсолютные величины токов серий ионов  $(M-H-2nH)^+$  и  $(M-H-2nH-R)^+$  морфина и кодеина, которые накладываются друг на друга, составляют сумму величин этих токов ионов при их отдельной адсорбции. Сравнение масс-спектров чистых образцов морфина, кодеина и их смесей показывают, что масс-спектр смеси состоит из суммы двух спектров, т. е. ПВИ масс-спектр бинарной смеси аддитивен.

Масс-спектр ПВИ наркотического анальгетика омнопона на термоэммиттере из окисленного вольфрама приведен на рис.3. Видно, что он состоит из линий ионов, соответствующих масс-спектрам ПВИ молекул морфина, кодеина, тебаина, папаверина и наркотина, что подтверждено также хромато-масс-спектрометрическими исследованиями.

В масс-спектре омнопона при  $T_{эм} > 900K$  главной является линия иона гидрокотарнина с  $m/z$  220. При температуре ячейки  $t_{исп}=375 K$  и эммиттера  $T_{эм}=1000 K$  ее плотность составляла  $1.5 \cdot 10^{-9} A/cm^2$ . При  $T_{эм} < 900 K$  главной является линия иона с  $m/z$  144 характерная только для ПВИ опиатов фенантроновой структуры. В масс-спектре ПВИ омнопона не обнаружены

линии ионов, соответствующих продуктам гетерогенных реакций ассоциации на поверхности термоэмиттера. Ток омнопона в пределах экспериментальной ошибки состоит из суммы токов компонентов омнопона. Это служит доказательством того, что масс-спектр при совместной адсорбции на поверхности термоэмиттера компонентов омнопона аддитивен.

Масс-спектр ПВИ кустарного героина состоит из линий ионов  $(M-H)^+$ ,  $(M-H-2nH)^+$ ,  $(M-R)^+$  и  $(M-H-R-2nH)^+$  самого героина и примесей. Линия с  $m/z$  368 является квазимолекулярным ионом  $(M-H)^+$  героина, ионы с  $m/z$  326 и 340 -  $(M-H)^+$  примесей - 6-моноацетилморфина и моноацетилкодеина, соответственно. Серии линий ионов  $m/z$  284-276 и 298-290 представляют собой  $(M-H-2nH)^+$  ионы морфина и кодеина, наличие следовых количеств которых подтверждены хромато-масс-спектрометрическими исследованиями. На них накладываются серии линий ионов  $(M-H-R-2nH)^+$  ацетилморфина и ацетилкодеина. В масс-спектре ПВИ кустарного героина главной линией является дуплетная серия ионов с  $m/z$  144,146. Таким образом, кустарный героин содержит несколько примесных компонентов и его ПВИ масс-спектр состоит из суммы масс-спектров ПВИ основного вещества и примесей.

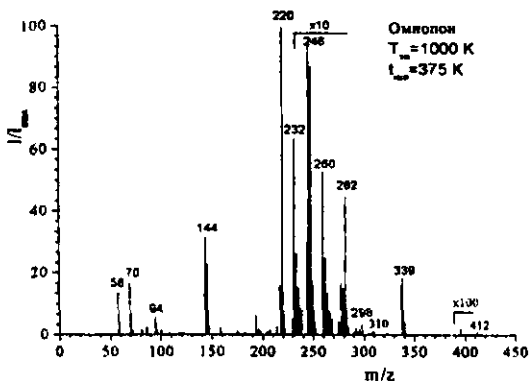


Рис.6. Масс-спектр ПВИ омнопона

Масс-спектр сока опийного мака состоит в основном из суммы масс-спектров семи алкалоидов опия морфина, кодеина, тебаина, папаверина, наркотина, гидрокотарнина и меконина с молекулярными ( $m/z$  339 для папаверина) и квазимолекулярными ионами с  $m/z$  284, 298, 310, 412, 220 и 194, соответственно. В масс-спектре ПВИ сока опийного мака линия иона с массой  $m/z$  220 является главной. Температурные зависимости ионных токов подобны ранее полученным температурным зависимостям ХЧС компонентов опия.

Масс-спектр ПВИ экстракта мочи потребителя героина состоит из линий квазимолекулярного иона  $(M-H)^+$  моноацетилкодеина с массой  $m/z$  340, 6-моноацетилморфина с  $m/z$  326, кодеина с  $m/z$  298, морфина с  $m/z$  284 с содержанием от 0.1 до 5% по отношению к главному пику и серий линий ионов  $(M-R-2nH)^+$  вышеперечисленных опиатов, которые накладываются друг на друга. Главной является линия иона с  $m/z$  144, которая служит в качестве индикаторной линии опиатов фенантреновой структуры в масс-спектрах ПВИ. Хроматограмма экстракта мочи потребителя героина состоит из множества пиков различных веществ. Один из них - пик с временем удержания  $R_{up} = 12,353$  мин. идентифицирован как 6-моноацетилморфин, остальные пики в хроматограмме соответствуют углеводородам, кетонам, эфирам, спиртам и другим органическим растворителям, применяемых при экстракции биопроб. Поэтому для ЭУ/МС анализа требуется предварительное хроматографическое разделение экстрактов биопроб, в то время высокая селективность метода ПВИ/МС позволяет анализировать их без предварительного хроматографического разделения.

Сравнительные исследования аналитические возможностей ПВИ/МС и традиционных методов ТСХ и ГХ/МС по обнаружению и анализу опиатов в экстрактах биопроб потребителей опиатов проведены совместно с лабораторией судебной химии Городского Бюро Судебно-медицинской Экспертизы г. Ташкента и лабораторией Криминалистических исследований материалов, веществ и изделий Республиканского Центра Судебной Экспертизы им. Сулеймановой МЮ РУ. В этих исследованиях использовались экстрагированные образцы мочи, крови, а также трупных материалов в случаях смертельных отравлений опиатами. Результаты одного из таких комплексных токсикологических исследований случая смертельного отравления угарным газом CO группы молодых людей представлены в таблице 3. Методом парофазного газохроматографического анализа было установлено наличие алкоголя только в 2-ух образцах. Спектрофотометрические исследования показали присутствие CO во всех изученных пробах крови с высокой концентрацией, превышающей смертельную дозу. Исследования методами ТСХ, ГХ и ГХ/МС экстрактов мочи, крови и трупных материалов на наличие опиатов, а также других ядов в случае приема некачественной пищи дали отрицательные результаты. ТДПИС исследования этих экстрактов показали наличие температурного максимума в термодесорбционных спектрах, соответствующего морфину. Проведенные поверхностно-ионизационные масс-спектрометрические исследования экстрактов биопроб подтвердили эти результаты. Исследования всех образцов случая смертельного отравления методами ПВИ/МС и ТДПИС подтвердили наличие в них опиатов и их метаболитов, концентрации которых были ниже, чем пределы обнаружения методами ТСХ и ГХ/МС. Оценки показывают, что пределы обнаружения опиатов методами ПВИ/МС и ТДПИС были ~100 раз и выше, чем ТСХ и ГХ/МС с ЭУ. Эти

комплексные токсикологические исследования показали, что причиной смерти группы молодых людей послужило отравление угарным газом CO под наркотическим опьянением.

Таблица 3

Результаты комплексных токсикологических исследований

Обр.	возр.	пол	алкоголь	СО	опиаты				яды
					ГХ (мкг/мл)	СФ (%)	ТСХ	ГХ/МС	
1.	17	м	-	61	-	-	+	50	-
2.	17	ж	-	57	-	-	+	55	-
3.	24	м	-	67	-	-	+	55	-
4.	27	м	-	62	-	-	+	50	-
5.	22	м	2.8	58	-	-	-	-	-
6.	19	м	-	58	-	-	+	45	-
7.	19	м	-	64	-	-	+	55	-
8.	26	м	2.3	65	-	-	-	-	-
9.	24	м	-	-	-	-	+	10	-

Таким образом, применение ПвИ/МС метода в токсикологических, судебно-медицинских и криминалистических лабораториях по высокочувствительному обнаружению и анализа опиатов в экстрактах биопроб позволяет существенно снизить показатели ложно-отрицательных результатов и является новым перспективным направлением.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертационная работа является первым целенаправленным исследованием, посвященным изучению ПвИ многоатомных молекул опиатов и их смесей. По результатам можно сделать следующие основные выводы.

1. Молекулы опиатов ионизируются путем ПвИ с высокой эффективностью, ионизируются не сами исходные молекулы (за исключением паверина), а продукты их гетерогенных превращений на поверхности эмиттера. Образующиеся ионы являются устойчивыми, они не имеют неспаренных электронов и их можно представить в виде ионов с 4-х валентным положительно заряженным атомом азота с  $sp^2$ -гибридными орбиталями.

2. Масс-спектры ПвИ опиатов фенантроновой структуры характерны и существенно отличаются от масс-спектров ЭУ. Они состоят из линий  $(M-H)^+$ ,  $(M-H-2nH)^+$ ,  $(M-R)^+$  и  $(M-H-2nH-R)^+$  ионов, образованных из продуктов гетерогенных реакций ароматизации циклов и скелетарных перегруппировок, сопровождающиеся дегидрогенизацией молекул с элиминированием из них

от 7 (тебаин) до 9 (морфин, кодеин и героин) атомов водорода. Среди серий  $(M-H-2nH)^+$  и  $(M-H-2nH-R)^-$  ионов элиминирование 5 и 7 атомов водорода из молекулы тебаина, 7 и 9 - из морфина, кодеина и героина происходят предположительно при скелетарной перегруппировке с перестройкой связи гетероцикла из положение 15 – 13 в положение 15 - 8 с переходом молекулы в планарную структуру. Выходы этих гетерогенных реакций имеют максимумы при относительно низких температурах эмиттера.

3. Масс-спектр ПВИ достаточно информативен для высокочувствительного обнаружения и надежной идентификации опиатов фенантреновой структуры, главная серия линий ионов с  $m/z$  144,146 может быть рекомендована в качестве индикаторной линии опиатов при ПВИ/МС анализе сложных смесей, в т.ч. экстрактов биопроб.

4. Определенные из кривых Аррениуса величины теплот сублимации молекул опиатов фенантреновой структуры растут от тебаина к морфину (0,77 эВ – 1,25 эВ), а эффективности ионизации, как в вакууме ( 34 Кл/мол – 45 Кл/мол), так и в атмосфере воздуха ( 42 Кл/мол – 112 Кл/мол) растут от морфину к тебаину с пределом обнаружения от  $\sim 10^{-11}$  г.

5. Масс-спектры ПВИ опиатов изохинолиновой структуры - папаверина и наркотина малолинейчаты и наряду с квазимолекулярными ионами содержат линии осколочных ионов – продуктов мономолекулярных распадов первичных ионов по пути их движения в пространстве масс-спектрометра. Главной в масс-спектре папаверина является ион  $M^+$  с  $m/z$  339 и для наркотина  $(M-R)^-$  ион с  $m/z$  220. При одинаковых значениях величин теплот сублимации ( $\sim 1,07$  эВ) этих веществ их эффективности ионизации отличаются  $\sim 2$  раза. Найденные величины энергии активации этих распадов позволяют найти истинные энергии разрыва связи в ионе.

6. Температурные зависимости токов ионов имеют характерный вид и обусловлены скоростями гетерогенных реакций образования их продуктов. Максимумы в температурных зависимостях токов квазимолекулярных ионов сдвинуты в область высоких температур. Это объясняется тем, что при высоких температурах эмиттера времена жизни молекул на поверхности эмиттера существенно меньше и они сравнимы со временами реакций дегидрогенизации и фрагментации молекул на поверхности.

7. ТДПИС исследованиями опиатов в атмосфере воздуха установлено, что в термодесорбционных спектрах температуры максимума характерны для каждого вещества и коррелируют с теплотами сублимаций, определенных методом ПВИ/МС. Пределы обнаружения составляют от  $10^{-11}$  г. с линейным диапазоном  $2.7 \div 3.5$  порядков величины.

8. Методом ПВИ/МС исследованы искусственные и природные смеси опиатов – морфин- кодеин, омнопон, кустарный героин, сок опийного мака и экстракты биопроб потребителей опиатов при реализации совместной адсорбции молекул до 7-и компонентов. Установлено, что молекулы компонентов при совместной адсорбции на поверхности термоэмиттера не



взаимодействуют, т.е. в масс-спектрах ПВИ смесей не появляются ионы, обусловленные продуктами гетерогенных реакций ассоциации между компонентами на поверхности эмиттера. Масс-спектры состоят из суммы масс-спектров ПВИ каждой компоненты, и они аддитивно складываются.

9. Масс спектры экстрактов мочи пользователей опиатов состоят из линий ионов, соответствующих продуктам метаболизма опиатов, – моноацетилморфину, ацетилкодеину, морфину, кодеину и их нор-формам. Высокая селективность метода ПВИ/МС позволяет проводить анализ экстрактов биопроб потребителей опиатов без предварительного хроматографического разделения, и он может быть рекомендован для исследования процессов метаболизма опиатов в живом организме.

Работа представляет интерес для специалистов в области физической электроники, криминалистики, токсикологии и фармакологии, газоаналитического поверхностно-ионизационного приборостроения

### **СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО МАТЕРИАЛАМ ДИССЕРТАЦИИ**

1. Rasulev U.Kh., Khasanov U., Islamov T.K., Shakhitov M.M., Usmanov D.T. Surface-ionization mass-spectrometry. Selective determination of trace amounts of opioids in urine // Problems of Forensic Science. –Krakow, 2000. - №XLIII. -P. 237-242.

2. Usmanov D.T., Khasanov U., Rasulev U.Kh. Surface ionization mass spectrometry of opium alkaloids// Chemistry of Natural Compounds. Springer US. - 2003. -V.39.- №5. –P.489-494 (Усманов Д.Т., Хасанов У., Расулев У.Х. Поверхностно-ионизационная масс-спектрометрия алкалоидов опия // ХПС.-Ташкент, 2003. - №5. -С. 401-408).

3. Rasulev U.Kh., Morozov S.N., Khasanov U., Usmanov D.T. Sputtering source of cluster ions and of polyatomic ions of organic compounds // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. - Amsterdam, 2007. -V.258, -P. 234–237.

4. Rasulev U.Kh., Khasanov U., Usmanov D.T., Shakhitov M.M., Islamov T.K. Co poisoning during alcohol and narcotic intoxication. Analysis by surface ionization, chemical, TLC, GC, and GC/MS method // Proceedings TIAFT 2001, August. – Prague, 2001. -Ed. By Eva Novakova and Vilma Habrdova. -P.293-297.

5. Усманов Д.Т. Табий наркотик модда – тебаиннинг сирт ионлашиш масс-спектрометрияси. Ўзбекистон Мустақиллиги - унинг фани ва технологияларини ривожлантириш кафолати // V Республика илмий Конференцияси. Маърузалар тўплами, 2001. Тошкент. - С.43-46.

6. Rasulev U.Kh., Khasanov U., Usmanov D.T., Islamov T.Kh. Surface Ionization Mass-Spectrometry of Narcotic Preparations: Opiates, Cocaine, Ketamine, Sombrevin // 14<sup>th</sup> IMSC. – August, 1997. - Tampere, Finland. -P.30.

7. Расулев У.Х., Хасанов У., Усманов Д.Т, Исламов Т.Х. Поверхностно-ионизационная масс- спектрометрия наркотических соединений – опиатов //

XXIII Международной Конференции «Эмиссионная электроника, новые методы и технологии». 4-6 ноября, 1997. – Ташкент. – С. 66.

8. Расулев У.Х., Хасанов У., Исламов Т.Х, М.М.Шахитов, Усманов Д.Т. Высокочувствительное и селективное определение следовых количеств опиоидов в моче. Сравнительный анализ возможностей методов поверхностно ионизационный масс-спектрометрии с ионизацией электронами // UzPEC – 2. 1999. – Ташкент. - С.148.

9. Rasulev U.Kh., Khasanov U., Usmanov D.T., Shakhitov M.M., Islamov T.Kh. Co poisoning during alcohol and narcotic intoxication. Analysis by surface ionization, chemical, CC/MS, LS, GC and TLC methods // 39<sup>th</sup> TIAFT Annual International Meeting, August 26-30, 2001. – Prague. -P.165

10. Расулев У.Х., Усманов Д.Т., Хасанов У. Поверхностно-ионизационная масс-спектрометрия опиатов // UzPEC – 3. 2001, Tashkent. -С.183.

11. Усманов Д.Т. Поверхностно-ионизационная масс-спектрометрия алкалоидов опия – папаверина и наркотина // Республиканская Конференция молодых физиков Узбекистана. 3-4 декабря 2002, Ташкент. –С.63.

12. Хасанов У, Расулев У.Х., Усманов Д.Т. Поверхностно-ионизационная масс-спектрометрия алкалоидов опия // 5<sup>th</sup> International Symposium of Chemistry Natural Compounds. May 20-23, 2003, Tashkent. -P.236.

13. Усманов Д.Т., Хасанов У., У.Х.Расулев. Поверхностно-ионизационная масс-спектрометрия смесей опиатов: омнопон // UzPEC – 4. 2-4 ноябрь, 2005, Ташкент. - С.79.

14. Усманов Д.Т., Хасанов У., Расулев У.Х. Поверхностно - ионизационная масс-спектрометрия героина // UzPEC– 4.2-4 ноябрь,2005,Ташкент.- С.78.

15. Усманов Д.Т. Высокочувствительное и высокоселективное обнаружение природного опия методом поверхностной ионизации //«Табийи фанларнинг долзарб муаммолари» Республика ёш олимлар илмий-анжумани материаллари тўплами, 2008. Самарканд. – С.155-156.

16. Усманов Д.Т., Хасанов У. Определение и анализ опиатов в сложных смесях методом поверхностно – ионизационной масс – спектрометрии // XXVIII Международной Конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами. 27 – 29 май, 2008. Москва, Россия. –С.126.

### Цитируемая литература

1. Rasulev U.Kh. and Zandberg E.Ya., Surface ionization of organic compounds and it's application // Progress in Surface Science. – New-York, 1988. - V. 28, № 3/4. - P. 181- 412.

2. Rasulev U.Kh., Khasanov U., Palitcin V.V. Surface ionization methods and devices of indication and identification of nitrogen-containing base molecules // J.Chromatogr. A. –Amsterdam, 2000. - V.896. - P.3-18.

3. Исхакова С.С., Михайлин А.В., Расулев У.Х., Сагатов Я.Р., Хасанов У. Термодесорбционный поверхностно-ионизационный индикатор наркотиков и других лекарственных препаратов //ЖАХ.–Москва, 2004.-Т.59.№ 11.-С.57-63.

**Физика-математика фанлари номзоди илмий даражасига талабгор  
Усманов Дильшадбек Турсунбаевичнинг 01.04.04 – физикавий  
электроника ихтисослиги бўйича «Опиатларнинг сиртий ионлашув  
масс-спектрометрияси» мавзусидаги диссертациясининг**

### **РЕЗЮМЕСИ**

**Таянч сўзлар:** сиртий ионлашиш, адсорбция, гетероген реакциялар, сиртий-ионлашиш масс-спектрометрияси, термодесорбцион сиртий ионлашиш спектроскопияси, термоэммитер, опиятлар, бионамуна экстрактлари.

**Тадқиқот объектлари** оксидланган кийин эрувчи металл сиртларида опиятларнинг термоионларини чиқишининг – сиртий ионлашишини масс-спектрометрияси.

**Ишнинг мақсади.** Опиятлар ва уларнинг аралашмаларини сиртий ионлашиш (СИ) конуниятларини ўрганиш ва ҳар хил объектларда юкори сезгирлик ва танловчанликда тадқиқ қилишнинг сиртий ионлашиш услубларининг илмий асосларини ривожлантириш.

**Тадқиқот методлари:** сиртий-ионлашиш масс-спектрометрияси, термодесорбцион сиртий ионлашиш спектроскопияси.

#### **Олинган натижалар ва уларнинг янгилиги**

Биринчи марта опият молекуларининг оксидланган вольфрам сиртида СИ тадқиқ қилинди ва СИ масс-спектрлари олинди, ион тоқларининг температурага богликлиги, уларнинг иссиқлик сублимациялари  $E_{суб}$  топилди, адсорбцияланган молекуларининг характерли гетероген реакциялари ва тебратилган-уйғотилган ионларни масс-спектрометрдаги харакатланиш йўлидаги мономолекуяр парчаланишлар каналлари аниқланди ва бу емирилишларни берилган вақтдаги активланиш энергиялари баҳоланди.

Опият аралашмаларининг биргаликдаги адсорбцияси пайтидаги СИ масс-спектрларини аддитивлиги аниқланди ва СИ услубининг юкори танловчанлиги уларнинг хроматографик ажратларишсиз тадқиқ қилиш мумкинлиги ўрганилди. Опиятларнинг СИ услуби билан юкори самарадорликда ионлашиши (34 Кл/моль дан 112 Кл/моль гача), сиртий-ионлашув масс-спектрометрияси ва термодесорбцион сиртий ионлашув спектроскопияси услублари билан текшириляётган намуналарда опиятларни юкори сезгирликда  $10^{-11}$  граммдан аниқлаш имконини беради.

**Амалий аҳамияти.** Тадқиқот натижалари янги СИ услубларининг илмий асосларини яратиш ва мураккаб аралашмаларда опиятларнинг из колдикларини юкори сезгирлик ва танловчанликда аниқлаш ва уларни бионамуналарда хроматографик ажратишларсиз ўрганиш имкониятини яратади.

**Тадқиқ этиш даражаси ва иктисодий самарадорлиги.** Олинган натижалар 2Ф.1(2000-2002 й.), ГНТП № 3.6.2.3. (2000-2002 й.), STCU № UZB-60 ва CRDF № UZC2-5020-TA-04 (2006-200 й.) грантларини бажаришда қўлланилган.

**Қўлланиш соҳаси:** физикавий электроника, аналитик асбобсозлик, кримналистика, токсикология ва фармакология.

## РЕЗЮМЕ

диссертации Усманова Дильшадбека Турсунбаевича на тему:  
**«Поверхностно-ионизационная масс-спектрометрия опиатов» на  
соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по  
специальности 01.04.04 – физическая электроника**

**Ключевые слова:** поверхностная ионизация, адсорбция, гетерогенные реакции, поверхностно-ионизационная масс-спектрометрия, термодесорбционная поверхностно-ионизационная спектроскопия, термоэммиттер, опиаты, экстракты биопроб.

**Объекты исследования.** Масс-спектрометрия термоионной эмиссии – поверхностной ионизации опиатов на поверхности окисленных тугоплавких металлов.

**Цель работы.** Выявление закономерностей поверхностной ионизации (ПВИ) молекул опиатов и их смесей, развития научных основ ПВИ методов, а также высокочувствительного и селективного обнаружения и анализа этих веществ в различных объектах, включая биорастворы.

**Методы исследования:** поверхностно-ионизационная масс-спектрометрия, термодесорбционная поверхностно-ионизационная спектроскопия.

**Полученные результаты и их новизна.**

Впервые исследована ПВИ молекул опиатов на поверхности окисленного вольфрама и получены масс-спектры ПВИ, температурные зависимости токов ионов, выявлены характерные гетерогенные реакции адсорбированных молекул, определены энергии сублимации  $E_{суб}$ , выявлены каналы мономолекулярных распадов колебательно-возбужденных ионов на пути их движения в масс-спектрометре, оценены энергии активации  $E_{акт}$  этих распадов за заданное время.

Установлена аддитивность масс-спектров ПВИ в условиях совместной адсорбции опиатов и высокая селективность ПВИ позволяет проводить анализ экстрактов биологических проб без их хроматографического разделения. Опиаты ионизируются путем ПВИ с высокой эффективностью (от 34 Кл/моль до 112 Кл/моль), что обеспечивает высокую чувствительность обнаружения опиатов методами ПВИ/МС и ТДПИС от  $\sim 10^{-11}$  г в анализируемых пробах.

**Практическая значимость.** Результаты выполненных исследований создают научную основу новых ПВИ методов высокочувствительного обнаружения и анализа следовых количеств опиатов в сложных смесях, включая биорастворы без их предварительного хроматографического разделения.

**Степень внедрения и экономическая эффективность.** Результаты использованы при выполнении грантов 2Ф.1(2000-2002 гг.), ГНТП № 3.6.2.3. (2000-2002 гг.), STCU № UZB-60 и CRDF № UZC2-5020-TA-04 (2006-2007гг).

**Область применения:** физическая электроника, аналитическое приборостроение, криминалистика, токсикология и фармакология.

## RESUME

**Thesis “Surface ionization mass spectrometry of opiates” by Usmanov Dilshadbek Tursunbaevich for a scientific degree competition of candidate of physical-mathematical sciences in Speciality - 01.04.04 - Physical electronics**

**Key words:** surface ionization, adsorption, heterogeneous reactions, surface ionization mass spectrometry, thermodesorption surface ionization spectroscopy, thermoemitter, opiates, extracts of biosamples.

**Subjects of study.** The mass - spectrometric study of thermal - ion emission: surface ionization of opiates by on the surface of oxidized refractory metals.

**Purpose of work** is to establish the regularities of surface ionization (SI) of multi-atomic molecule opiates and their mixtures develop the scientific base of SI methods for high sensitive and selective detection and analysis of these substances in the different objects, including biosamples.

**Methods of study:** surface ionization mass spectrometry, thermodesorption surface ionization spectroscopy.

### **The results obtained and their novelty**

For the first time, SI of molecule opiates on the oxidized tungsten surface has been studied and their SI mass-spectra and temperature dependences of ion currents have been obtained, the characteristic heterogeneous reactions of an adsorbed molecules and the channels of monomolecular decays vibrationally-excited ions on their way in mass-spectrometry have been revealed, sublimation energy has been defined, the activation energy of  $E_{act}$  of these decays has been estimated for given period of time.

Additivity of the SI mass-spectra of opiate mixtures of has been established under conditions of joint opiate adsorption. High selectivity of SI allows the extracts of biosamples to be analyzed without their preliminary chromatographic separation. The opiates are ionized by SI with high efficiency (from 34 C/mol to 112 C/mol), which provides high sensitivity of opiate detection by SI/MS and APTDSIS methods from  $\sim 10^{-11}$  g in the samples under analysis.

**Practical value.** The results of these studies create the scientific base for novel SI methods of high sensitive detection and analysis of the trace amounts of opiates in complicated mixtures, including biosamples, without their preliminary chromatographic separation.

**Application and economic effectivity.** These results were used to perform grants 2F.1(2000-2002), GNTP № 3.6.2.3. (2000-2002), STCU № UZB-60 and CRDF № UZC2-5020-TA-04 (2006-2007).

**Field of application:** physical electronics, analytical industry, criminalistics, toxicology and pharmacology.



**Подписано в печать 12.05.2009 г**  
**Тираж 100 . Заказ 10.**  
**Отпечатано в типографии Института**  
**математики и информационных технологий**  
**Ташкент, улица Ф.Ходжаева,25**