

УТВЕРЖДАЮ:

Зам. директора ГЕОХИ РАН

Колотов В.П.

«14» декабря 2018 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН).

Диссертация «Метод лазерной десорбции/ионизации на поверхности кремниевых материалов для определения органических соединений» выполнена в лаборатории инструментальных методов и органических реагентов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН).

В период подготовки диссертации **Гречников Александр Анатольевич** работал заведующим лабораторией инструментальных методов и органических реагентов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН).

А.А.Гречников окончил в 1993 г. Московский институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова «МИТХТ» по специальности «Физика и технология материалов и компонентов электронной техники». В 1997 году закончил аспирантуру Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН). В 2000 году Гречниковым А.А. защищена диссертация «Пьезорезонансное определение аммиака, несимметричного диметилгидразина и углеводородов в воздухе» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности аналитическая химия (диплом КТ 032825, выдан 10 ноября 2000 года)

С 2016 года по настоящее время А.А.Гречников работает ГЕОХИ РАН в должности ведущего научного сотрудника, заведующего лабораторией инструментальных методов и органических реагентов.

(Выписка из протокола расширенного семинара при дирекции от 20 декабря 2018 г.)

Присутствовали 28 человек: академик РАН Мясоедов Б.Ф. (РАН), чл.-корр. РАН Шпигун О.А. (МГУ им. М.В.Ломоносова), чл.-корр. РАН Колотов В.П. (ГЕОХИ РАН), д.х.н. Буряк А.К. (ИФХЭ РАН), д.х.н. Ищенко А.А. (МИРЭА-Российский технологический университет), д.х.н. Кубракова И.В., д.х.н. Федотов П.С., д.х.н. Долгоносков А.М., д.х.н. Хамизов Р.Х., д.ф.-м.н. Дементьев В.А., к.ф.-м.н. Никифоров С.М. (ИОФ РАН), к.ф.-м.н. Симановский Я.О. (ИОФ РАН), к.ф.-м.н. Ставровский Д.Б. (ИОФ РАН), к.х.н. Ягов В.В., к.г.-м.н. Шиловбеева С.Н., к.х.н. Широкова В.И., к.х.н. Михайлова А.В., к.х.н. Тютюнник О.А., к.х.н. Захарченко Е.А., с.н.с. Иванов А.А., с.н.с. Фабелинский Ю.И. и другие сотрудники ГЕОХИ РАН.

Председатель: чл.-корр. РАН Колотов В.П.,

Слушали: доклад Гречникова А.А. по диссертационной работе на тему: «Метод лазерной десорбции/ионизации на поверхности кремниевых материалов для определения органических соединений», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Краткое содержание доклада.

Цель диссертационной работы заключалась в разработке новых подходов и научных основ метода лазерной десорбции/ ионизации на поверхности кремниевых материалов для высокочувствительного количественного определения летучих органических соединений и дальнейшее развитие метода для определения нелетучих органических соединений в пробах сложного состава. Основные задачи работы включали:

- теоретическое и экспериментальное исследование основных факторов, определяющих эффективность SALDI и разработка на этой основе новых теоретических представлений о механизме ионизации.

- разработку методов высокочувствительного количественного определения летучих органических соединений на основе новых вариантов приборной реализации метода,

- развитие новых методических подходов и инструментальных вариантов метода SALDI для количественного определения нелетучих органических соединений,

- исследование путей дальнейшего развития лазерной десорбции/ионизации на поверхности кремниевых материалов, позволяющих улучшить метрологические характеристики метода и расширить число классов определяемых соединений.

В докладе рассмотрены основные результаты, полученные при решении поставленных задач. Определена роль факторов, влияющих на протекание

процессов лазерной десорбции/ионизации на поверхности кремниевых материалов: морфологии и структуры поверхностного слоя, химического состава поверхности, лазерного излучения, давления паров воды, основности аналита. Установлены зависимости эффективности ионизации от параметров этих факторов и найдены оптимальные значения параметров для определения летучих органических соединений.

На основе полученных экспериментальных данных, численного моделирования температуры поверхности при лазерном воздействии и квантово-химических расчётов предложена модель лазерной десорбции/ионизации с переносом протона на поверхности кремниевых материалов.

Предложены новые кремниевые материалы для использования в качестве эмиттеров ионов в условиях лазерной десорбции/ионизации органических соединений. Разработаны простые способы формирования активной поверхности эмиттеров ионов, обеспечивающие высокую воспроизводимость ионизационных свойств материала, а также высокую чувствительность анализа.

Разработана технология и созданы методы масс-спектрометрического определения летучих органических соединений, основанные на сочетании SALDI с термодесорбционным методом и газовой хроматографией. Найдены значения эффективности ионизации органических соединений. На примере фенилалкиламинов изучены закономерности фрагментации ионов.

Разработаны способы определения лекарственных соединений в моче и плазме крови. Продемонстрирована возможность прямого определения содержания лекарств в моче без предварительной пробоподготовки при использовании сочетания SALDI с термодесорбционным вводом проб. Предложена методика определения соединений в плазме крови на основе сочетания SALDI с газовой хроматографией. Определены основные аналитические параметры разработанных методов при определении фенилалкиламинов и лекарственных соединений – чувствительность, воспроизводимость, предел обнаружения, динамический диапазон. Достигнутые пределы обнаружения варьируются для различных соединений от 2 до 400 пг/мл, что до трех порядков величины ниже, чем при использовании стандартных масс-спектрометрических методов с электронной и химической ионизацией.

Предложен подход к on-line анализу газовых сред, основанный на сочетании ионного источника SALDI и системы ввода проб с вращающимся шаром. Разработан метод определения органических соединений в атмосферном воздухе, позволяющий проводить детектирование высокоосновных соединений в воздухе на уровне 100 ppt и ниже, а также осуществлять непрерывный контроль химического состава атмосферы. Создан генератор микропотока на основе массочувствительных кварцевых пьезорезонаторов для непрерывного контроля ионизационных свойств эмиттера ионов и в качестве внешнего стандарта при анализе воздуха.

Расширены возможности метода SALDI для анализа растворов нелетучих органических соединений. Разработан способ определения нелетучих соединений,

основанный на использовании электрораспыления при атмосферном давлении для нанесения пробы на кремниевый эмиттер ионов и системы с вращающимся шаром для ввода пробы в масс-спектрометр. Оптимизированы условия нанесения и анализа пробы, найдены основные аналитические характеристики при определении ряда лекарственных веществ. Установлено, что по чувствительности анализа разработанный способ не уступает, а для большинства исследованных соединений – превосходит стандартный метод ионизации электрораспылением. Показано, что метод SALDI совместим с масс-анализатором сверхвысокого разрешения «Orbitrap» с прямым вводом ионов.

Предложены подходы к дальнейшему развитию SALDI, позволяющие улучшить метрологические характеристики метода и расширить число классов химических соединений, которые можно детектировать с высокой чувствительностью: дериватизация молекул соединений с низкой величиной основности и дериватизация образующихся в процессе SALDI ионов; лазерная десорбция/ионизация в режиме регистрации отрицательно заряженных ионов; инициированная лазерным излучением ионизация путем переноса электрона.

После доклада Гречникова А.А. были заданы следующие вопросы:

Иванов А.А.

Позволяет ли разработанный в диссертации метод определять изомеры органических веществ?

Федотов П.С.

1. Сколько и какие соединения использовались при исследовании факторов, определяющих процессы ионизации и десорбции ионов?

2. В докладе представлены только характеристики разработанных методов и способов анализа. Необходимо привести также результаты, достигнутые при определении использованных в работе соединений другими масс-спектрометрическими методами.

Ягов В.В.

Какова величина порога основности определяемых соединений? Будут ли, например, ионизоваться спирты?

Широкова В.И.

В презентации не хватает иллюстрационного материала, характеризующего аналитические возможности метода. Надо добавить таблицы с пределами определения, привести воспроизводимость результатов анализа и другие аналитические данные.

Хамизов Р.Х.

Не будут ли возникать проблемы разделения результатов работы после защиты диссертации?

Долгоносов А.М.

Ионизация органических соединений протекает путем протонирования на поверхности. Пробовали ли в работе модифицировать поверхность подложки сильными неорганическими кислотами?

Мясоедов Б.Ф.

Сформулируйте по-крупному, что дает разработанный в диссертации подход к масс-спектрометрическому определению химических соединений?

Колотов В.П.

1. В чем преимущества метода SALDI по сравнению с методом MALDI?
2. Есть ли положительные тенденции в области аналитического приборостроения и использования новых научных результатов приборостроительными фирмами в нашей стране?
3. Как оценивалась воспроизводимость результатов? Учитывались ли в приведенных значениях погрешности нанесения пробы и погрешности, связанные с получением подложки?

При обсуждении работы выступили:

Чл.-корр. РАН, д.х.н. Шпигун О.А. (МГУ им. М.В. Ломоносова) (рецензент, рецензия прилагается).

Рецензент отметил, что Гречников А.А. является известным специалистом в области лазерной масс-спектрометрии, а результаты его исследований могли быть оформлены в виде диссертационной работы значительно раньше.

В рецензируемой работе предложен ряд принципиально новых подходов, позволяющих решить две важнейшие проблемы метода – определение летучих органических соединений и реализацию количественного анализа. Представленные автором работы научные результаты, положения и рекомендации получены соискателем впервые и отличаются несомненной научной новизной.

К замечаниям общего характера относится неточность употребления в работе некоторых терминов аналитической химии. Кроме того, к работе имеется ряд замечаний частного характера, изложенных в отзыве.

Научная новизна, актуальность и практическая значимость полученных результатов позволяют считать диссертацию полностью соответствующей критериям, предъявляемым к докторским диссертациям.

Проф., д.х.н. Ищенко А.А. (МИРЭА-Российский технологический университет) (рецензент, рецензия прилагается).

Рецензент подчеркнул актуальность и научную новизну диссертационной работы. Полученные результаты представляют большой интерес, вызываемый как разработкой теоретических основ метода SALDI, так и практическими аспектами масс-спектрометрического анализа различных объектов. Результатом проведенных исследований являются принципиально новые теоретические представления о механизме лазерной десорбции/ионизации органических соединений на поверхности кремниевых материалов. Впечатляющие результаты получены при анализе лекарственных соединений и фенилалкиламинов: достигнутые пределы обнаружения на два порядка величины ниже, чем при использовании электронной и химической ионизации. В целом, работа является хорошим примером современной аналитической химии. Работа прошла широкую апробацию: результаты исследований многократно докладывались на ведущих российских и международных конференциях, в том числе в виде приглашенных пленарных докладов.

К работе имеется ряд замечаний, изложенных в отзыве.

Замечания носят частный характер и не снижают общую высокую положительную оценку диссертационной работы. Работа соответствует всем требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор, несомненно, заслуживает присуждения искомой ученой степени доктора химических наук

Проф., д.х.н. Буряк А.К. (ИФХЭ РАН) (рецензент, рецензия прилагается).

Рецензент отметил, что развиваемый в диссертационной работе метод лазерной десорбции/ионизации на поверхности кремниевых материалов является одним из наиболее перспективных подходов к решению проблемы высокочувствительного количественного определения органических соединений в пробах сложного состава. Рецензируемая диссертационная работа имеет как теоретическое, так и практическое значение. Рецензент подчеркнул, что разработанные методы получили инструментальную реализацию в виде приборов на основе времяпролетных масс-спектрометров, которые обеспечивают до двух порядков более высокую чувствительность анализа по сравнению с масс-анализаторами с электронной и химической ионизацией. Научная новизна работы очевидна: автором разработаны принципиально новые варианты метода SALDI, предложена модель, которая описывает процессы ионизации и десорбции ионов на поверхности кремниевых материалов, разработаны способы определения лекарственных веществ в жидких биологических образцах.

Оценивая представленный материал в целом, рецензент констатирует, что указанные замечания не снижают научной и практической ценности диссертации и не влияют на общую положительную оценку представленной работы. Диссертация является законченной исследовательской работой, выполненной на высоком научном уровне, отвечает паспорту специальности 02.00.02 – аналитическая химия и может быть представлена к защите на диссертационном совете.

Академик РАН Мясоедов Б.Ф. отметил разноплановый характер работы. Рекомендовал учесть замечания, высказанные в вопросах и при обсуждении диссертационной работы и более весомо отразить в докладе аналитические характеристики разработанного метода, а также уделить большее внимание его приложениям. С учетом замечаний диссертация может быть представлена к защите в диссертационном совете ГЕОХИ РАН по аналитической химии.

Член-корр. РАН, д.х.н. Колотов В.П. высказал мнение, что в работе гармонично сочетаются экспериментальные исследования и теоретические расчеты. Результатом проведенных исследований являются новые теоретические представления о механизме процессов ионизации и методы высокочувствительного определения широкого круга химических соединений. Рекомендовал диссертационную работу к защите.

По итогам обсуждения принято следующее заключение:

Заключение: диссертационная работа Гречникова А.А. «Метод лазерной десорбции/ионизации на поверхности кремниевых материалов для определения органических соединений» может быть представлена к защите на диссертационном совете Д 002.109.01 в ГЕОХИ РАН.

Постановили:

1. Диссертационная работа Гречникова А.А. «Метод лазерной десорбции/ионизации на поверхности кремниевых материалов для определения органических соединений» на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия выполнена с соблюдением требований, предъявляемых к докторским диссертациям. В данной работе развивается новое направление лазерной масс-спектрометрии – лазерная десорбция/ионизация, активированная кремниевой поверхностью, для определения летучих органических соединений. Полученные экспериментальные результаты и разработанные теоретические положения можно квалифицировать как научное достижение в области аналитической химии, имеющее важное социально-экономическое значение. Содержание работы соответствует специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Актуальность темы.

Высокочувствительное количественное определение органических соединений в пробах сложного состава является одной из наиболее актуальных задач аналитической химии и требует применения современных информативных методов анализа. Метод лазерной десорбции/ионизации, активируемой поверхностью (метод SALDI) является одним из наиболее перспективных подходов для решения этой задачи, поскольку отличается высокой чувствительностью, селективностью, мягкой ионизацией и простотой исполнения. Однако, традиционные варианты SALDI малоприспособлены для определения

низкомолекулярных летучих соединений. Введение таких соединений в сферу аналитических задач, решаемых с помощью лазерной десорбции/ионизации, является важным и актуальным направлением развития метода SALDI.

Одной из наиболее сложных проблем в методе SALDI является проблема низкой воспроизводимости результатов анализа. Трудность количественного анализа связана, в первую очередь, с тем, что эффективность ионизации в SALDI критическим образом зависит от физико-химического состава поверхности эмиттера ионов. Разработка новых подходов, позволяющих проводить количественный анализ образцов сложного состава методом SALDI, представляет большой практический интерес.

Актуальной является также задача разработки новых теоретических представлений о механизме лазерной десорбции/ионизации органических соединений на поверхности кремниевых материалов. Известные из литературы модели SALDI, в которых существенная роль в процессе образования ионов отводится растворителю и особенностям структуры кремниевой подложки, предложены для описания процессов, протекающих при анализе растворов аналитов, и не согласуются с данными, полученными при определении летучих соединений.

Разработка новых теоретических и экспериментальных подходов к определению летучих соединений открывает перспективы дальнейшего развития традиционного для метода SALDI направления - анализа растворов нелетучих аналитов. В рамках этого развития можно выделить такие актуальные задачи, как создание новых, более эффективных вариантов приборного обеспечения метода; улучшение метрологических характеристик метода; расширение числа классов химических соединений, которые можно детектировать с высокой чувствительностью методом SALDI.

Научная новизна.

Установлены зависимости эффективности ионизации органических соединений в условиях лазерной десорбции/ионизации на поверхности кремниевых материалов от плотности энергии лазерного излучения, давления паров воды в ионном источнике масс-спектрометра, молекулярной массы и величины основности аналитов в газовой фазе. Найдены оптимальные значения этих параметров для определения летучих органических соединений.

Определена роль факторов, влияющих на протекание процессов лазерной десорбции/ионизации на поверхности кремниевых материалов: морфологии поверхности и структуры приповерхностного слоя, химического состава поверхности, лазерного излучения, паров воды, химических свойств аналита. Предложена модель, которая описывает процессы ионизации с переносом протона и десорбции ионов.

Предложены новые эмиттеры ионов и разработаны простые способы их формирования, обеспечивающие высокую чувствительность анализа, а также

однородность и высокую воспроизводимость ионизационных свойств.

Разработаны методы высокочувствительного количественного определения органических соединений, основанные на сочетании лазерной десорбции/ионизации на поверхности кремниевых материалов с термодесорбционным методом и газовой хроматографией. Определены основные аналитические параметры разработанных методов на примере определения ряда лекарственных соединений и фенилалкиламинов, изучены закономерности фрагментации аналитов.

Разработан метод определения органических соединений в атмосферном воздухе, позволяющий осуществлять непрерывный контроль химического состава атмосферы. Создан генератор микропотока паров химических соединений на основе массочувствительных кварцевых пьезорезонаторов.

Разработан способ количественного анализа растворов нелетучих органических соединений. Найдены его основные аналитические характеристики при определении ряда лекарственных веществ.

Исследованы новые варианты приборной реализации лазерной десорбции/ионизации, активируемой поверхностью, для определения нелетучих органических соединений, основанные на сочетании ионного источника SALDI с масс-анализаторами типа Q-TOF и «Orbitrap» с прямым вводом ионов.

Предложены подходы к определению органических соединений с низкой величиной основности методом SALDI: дериватизация молекул соединений с низкой величиной основности и дериватизация образующихся в процессе SALDI ионов; лазерная десорбция/ионизация, активируемая поверхностью, в режиме регистрации отрицательно заряженных ионов; инициированная лазерным излучением ионизация путем переноса электрона.

Практическая значимость работы.

Разработанные масс-спектрометрические методы, основанные на лазерной десорбции/ионизации на поверхности кремниевых материалов, применимы для высокочувствительного определения и идентификации широкого круга химических соединений, которые могут быть переведены в газовую фазу без разложения путем нагрева. Методы апробированы для определения лекарственных соединений в биологических пробах. Продемонстрирована возможность прямого определения содержания лекарств в моче без предварительной пробоподготовки с использованием сочетания SALDI с термодесорбционным вводом проб. Предложена методика определения соединений в плазме крови на основе сочетания SALDI с газовой хроматографией. Достигнутые пределы обнаружения варьируются для различных исследованных соединений от 2 до 400 пг/мл, что до трех порядков величины ниже, чем при использовании стандартных масс-спектрометрических методов с электронной и химической ионизацией.

Разработан метод определения органических соединений в атмосферном воздухе, позволяющий осуществлять непрерывный контроль химического состава атмосферы и проводить определение высокоосновных загрязнителей в воздухе.

Предложенный способ определения нелетучих соединений, основанный на сочетании ионного источника SALDI с масс-анализатором Q-TOF и системой ввода пробы с вращающимся шаром, позволяет проводить количественный анализ лекарственных соединений в биологических образцах на уровне 1 пг вещества, введенного в прибор.

Показано, что SALDI является высокочувствительным методом определения нитроароматических соединений с пределами обнаружения аналитов до трех порядков величины ниже, чем при использовании традиционных масс-спектрометрических методов.

Разработанный метод лазерно-индуцированной десорбции/ионизации с переносом электрона (LETDI) применим для высокочувствительного масс-спектрометрического определения металлов и комплексных соединений металлов, в том числе, лекарственных препаратов с противоопухолевой активностью, комплексов с органическими реагентами и комплексов с биолигандами. По эффективности ионизации исследованных комплексных соединений металлов метод LETDI превосходит стандартные масс-спектрометрические методы MALDI и электрораспылительной ионизации более чем на три порядка величины.

Достоверность полученных результатов обеспечена использованием современного аналитического оборудования, применением в работе различных физико-химических методов исследования, созданием действующих приборов, реализующих разработанные методы, широкой апробацией работы.

Личный вклад автора в работы, выполненные в соавторстве и включённые в диссертацию, состоит в формировании направления и общей постановке задач, разработке подходов к их решению, руководстве или непосредственном участии в экспериментальных исследованиях, разработке теоретических решений, анализе, интерпретации, обобщении и оформлении полученных результатов.

Полученные экспериментальные результаты и выводы в полном объеме опубликованы в 31 статье, рекомендованных ВАК, 25 статей входят в перечень рецензируемых научных изданий, входящих в международные системы цитирования (WoS, Scopus), и 11 патентах. Диссертация соответствует требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям, установленным в пп. 9-11, 13-14 "Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г. в ред. Постановления № 335 от 21 апреля 2016 г.)

2. Рекомендовать диссертационную работу Гречникова А.А. «Метод лазерной десорбции/ионизации на поверхности кремниевых материалов для определения органических соединений» на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия к защите на диссертационном совете Д 002.109.01 в ГЕОХИ РАН.

3. Рекомендовать в качестве оппонентов:

Шпигуна Олега Алексеевича, чл.-корр. РАН, д.х.н., профессора кафедры аналитической химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова (МГУ);

Буряка Алексея Константиновича, профессора, д.х.н., директора Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН);

Ищенко Анатолия Александровича, профессора, д.х.н., заведующего кафедрой аналитической химии имени И.П.Алимарина Института тонких химических технологий Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования "МИРЭА-Российский технологический университет".

4. Рекомендовать в качестве ведущей организации:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт энергетических проблем химической физики им. В.Л.Тальрозе Российской академии наук (ИНЭПХФ РАН им. В.Л. Тальрозе)

Результаты голосования: «за» - 28 чел., «против» - нет, «воздержалось» - нет, протокол № 3 от 20 декабря 2018 года.

Председатель семинара,
чл.-корр., д.х.н.

Владимир Пантелеймонович Колотов

Секретарь семинара,
к.х.н.

Елена Александровна Захарченко

Предварительный отзыв

на диссертационную работу Гречникова Александра Анатольевича
"Метод лазерной десорбции/ионизации на поверхности кремниевых материалов
для определения органических соединений" на соискание учёной степени доктора
химических наук по специальности 02.00.02 – «Аналитическая химия»

В настоящее время важной тенденцией в области анализа органических образцов сложного состава является разработка и активное использование новых инструментальных методов анализа. Особый интерес вызывают универсальные аналитические методы, позволяющие идентифицировать широкий круг химических соединений и проводить их количественное определение. Ведущее положение среди таких методов занимают масс-спектрометрические методы. К числу основных задач современной масс-спектрометрии относится разработка способов ионизации органических соединений, которые должны обладать не только высокой эффективностью, но и селективностью, а также низкой степенью фрагментации определяемых соединений. Проблемы стандартных для органической масс-спектрометрии способов ионизации стимулировали в последние годы разработку новых методов так называемой "мягкой" ионизации, среди которых одним из наиболее перспективных представляется метод лазерной десорбции/ионизации, активируемой поверхностью (SALDI).

Рецензируемое диссертационное исследование посвящено развитию метода SALDI для количественного определения органических соединений. В работе предложен ряд принципиально новых подходов, позволяющих решить две важнейшие проблемы метода – определение летучих органических соединений и реализацию количественного анализа. Это определяет **актуальность** темы диссертационной работы.

Диссертационная работа изложена на 317 страницах печатного текста, состоит из введения, шести глав, выводов, списка использованной литературы из 335 наименований. Первая глава представляет собой литературный обзор, включающий анализ современного состояния в области методов лазерной десорбции/ионизации, главы 2-6 содержат оригинальные результаты. В разделе «Выводы» сформулированы основные результаты диссертации.

Содержание рецензируемой работы можно разделить на три взаимосвязанные части. Первая часть работы (главы 2 и 3) посвящена фундаментальным исследованиям механизма ионизации органических соединений на поверхности кремниевых материалов. Проведено теоретическое и экспериментальное исследование основных факторов, определяющих эффективность лазерной десорбции/ионизации и выявлена роль морфологии и структуры поверхностного слоя, химического состава поверхности, лазерного

излучения и химических свойств аналита. Из результатов, представленных в этой части, следует выделить найденные зависимости эффективности ионизации от плотности энергии лазерного излучения, давления паров воды в ионном источнике и основности определяемых соединений в газовой фазе. Соискателем предложен новый материал в качестве эмиттера ионов, представляющий собой пленку аморфного кремния α -Si с высокой плотностью оборванных связей, и показаны его преимущества по сравнению с различными подложками для SALDI, включая графит, германий, оксиды цинка, титана и вольфрама.

Важнейшим результатом теоретических и экспериментальных исследований стала разработанная соискателем модель лазерной десорбции/ионизации с переносом протона на поверхности кремниевых материалов, согласно которой донорами протонов являются поверхностные силанольные группы, а реакция протонирования инициируется локализацией положительного заряда вблизи протонодонорного центра.

Полученные фундаментальные результаты легли в основу разработки новых подходов к масс-спектрометрическому определению органических соединений методом SALDI. Описание разработанных методов и их приборной реализации, а также аналитические характеристики, полученные при определении различных органических соединений, представлены во второй части работы (главы 4 и 5). Для реализации аналитических возможностей метода SALDI, прежде всего, необходимо было решить проблему низкой воспроизводимости результатов анализа. Трудность количественного анализа в SALDI обусловлена во многом тем, что эффективность ионизации критическим образом зависит от физико-химического состава поверхности эмиттера ионов. Для решения этой проблемы соискателем разработаны новые способы формирования активной поверхности эмиттеров ионов, обеспечивающие высокую воспроизводимость ионизационных свойств эмиттера ионов.

С целью определения летучих соединений предложены комбинированные методы, основанные на сочетании лазерной десорбции/ионизации, активируемой поверхностью, с термодесорбционным методом и с газовой хроматографией. Методы реализованы в виде лабораторных аналитических приборов. Способы определения лекарственных соединений в моче и плазме крови. На основе методов разработаны способы определения лекарственных соединений в биологических жидкостях. Показана возможность прямого определения содержания лекарств в моче без предварительной пробоподготовки, предложен способ определения фенилалкиламинов и лекарственных соединений в плазме крови. Разработанные способы анализа позволяют определять исследованные соединения с пределами обнаружения от 2 до 400 пг/мл, что до трех порядков величины ниже, чем при использовании стандартных масс-спектрометрических методов с электронной и химической ионизацией.

Другой подход использован автором при разработке метода определения органических соединений в атмосферном воздухе. Подход базируется на сочетании ионного источника SALDI и системы ввода проб с вращающимся шаром. Разработанный на этой основе метод определения органических соединений в атмосферном воздухе позволяет проводить анализ воздуха и других газовых сред в режиме реального времени. Следует также отметить предложенный соискателем способ непрерывного контроля ионизационных свойств эмиттера ионов, основанный на применении разработанного им генератора микропотока органических соединений.

Система вращающегося шара в сочетании с времяпролетным масс-анализатором использована для разработки новых подходов к определению нелетучих аналитов методом SALDI. Для нанесения определяемых соединений на поверхность эмиттера ионов предложено применять электрораспыление растворов аналитов при атмосферном давлении. В результате, разработан способ определения нелетучих соединений в жидких пробах и, в том числе, в биологических жидкостях. Отдельно следует отметить результаты исследования новых вариантов инструментальной реализации метода, основанные на сочетании SALDI с масс-анализаторами типа Q-TOF и Orbitrap.

Третья часть работы (глава 6) посвящена обоснованию и исследованию путей дальнейшего развития лазерной десорбции/ионизации на поверхности кремниевых материалов, позволяющих улучшить метрологические характеристики метода и расширить число классов химических соединений, которые можно детектировать с высокой чувствительностью. Соискателем предложено три подхода: дериватизация молекул соединений с низкой величиной основности и дериватизация образующихся в процессе SALDI ионов; лазерная десорбция/ионизация в режиме регистрации отрицательно заряженных ионов; инициированная лазерным излучением ионизация путем переноса электрона. Возможности предложенных подходов иллюстрируются примерами определения соединений с амидной группой, нитроароматических соединений и комплексных соединений металлов.

Представленные автором диссертационной работы научные результаты, положения и рекомендации получены соискателем впервые и отличаются несомненной **научной новизной**.

Достоверность и обоснованность научных положений, результатов и выводов обеспечена использованием современного аналитического оборудования, применением в работе различных физико-химических методов исследования, созданием действующих приборов, реализующих разработанные методы, апробацией основных результатов работы на большом числе международных и российских конференций.

Практическая значимость диссертационной работы очевидна. Соискателем предложен целый ряд новых подходов и методов, применимых для высокочувствительного определения органических соединений в различных объектах. Разработаны способы и методики определения лекарственных соединений в биологических пробах, анализа химического состава атмосферы, определения нитроароматических и координационных соединений. Разработанные методы и подходы могут применяться для решения широкого круга аналитических задач.

Результаты диссертационного исследования изложены в 33 статьях (1 статья находится в печати), соискателем получено 11 патентов на изобретение.

Автореферат в полной мере отражает основное содержание диссертации.

Вместе с тем, к диссертационной работе есть ряд замечаний:

1. В разделе «научная новизна работы» новое научное направление, наверное, лучше формулировать как «...ионизация, активированная кремниевой поверхностью...».
2. Автор приводит сравнение разработанных им ГХ-SALDI методов со стандартными ГХ-МС методиками только по пределам обнаружения. Хотелось бы видеть такое сравнение и по другим аналитическим характеристикам.
3. Относительное стандартное отклонение лучше выражать в долях, а не в процентах.

Сделанные замечания не снижают теоретическую и практическую ценность работы, которая представляет собой завершённую научно-исследовательскую работу в актуальной области аналитической химии. Научная новизна, актуальность и практическая значимость полученных результатов позволяют считать диссертацию полностью соответствующей критериям, предъявляемым к докторским диссертациям.

Диссертационная работа А.А.Гречникова "Метод лазерной десорбции/ионизации на поверхности кремниевых материалов для определения органических соединений" может быть представлена к защите на диссертационном совете Д 002.109.01.

Чл.-корр. РАН, доктор химических наук, профессор

О.А.Шпигун

Сведения о рецензенте:

1. Шпигун Олег Алексеевич
2. Доктор химических наук (02.00.02 – Аналитическая химия)
3. Член-корреспондент РАН
4. Место работы: МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет
5. Должность: Профессор
6. Адрес: 119991 Москва, Ленинские горы, МГУ, строение 3
7. Рабочий телефон: (495)-939-13-82
8. e-mail: shpiguno@yandex.ru

РЕЦЕНЗИЯ

на диссертацию Гречникова Александра Анатольевича
«Метод лазерной десорбции/ионизации на поверхности кремниевых
материалов для определения органических соединений»,
представленную на соискание учёной степени доктора химических наук
по специальности 02.00.02 – аналитическая химия

Разработка высокочувствительных методов определения органических соединений относится к числу наиболее важных задач современной аналитической химии. В последние годы все более важную роль в решении этой задачи играют масс-спектрометрические методы.

Актуальность избранной темы. Рецензируемая работа посвящена разработке и развитию метода лазерной десорбции/ионизации, активируемой поверхностью (SALDI). Основное направление такого развития заключается в создании новых экспериментальных и теоретических подходов к лазерной десорбции/ионизации на поверхности кремниевых материалов для количественного определения летучих органических соединений. Тема диссертационной работы представляет большой интерес, вызываемый как разработкой теоретических основ метода SALDI, так и практическими аспектами масс-спектрометрического анализа различных объектов. Поэтому актуальность таких исследований не вызывает сомнений.

Структура диссертации А.А. Гречникова соответствует рекомендациям ВАК РФ: работа состоит из введения, шести глав, включая обзор литературы, посвященной применению методов лазерной десорбции/ионизации в масс-спектрометрическом анализе, и пяти глав с результатами собственных исследований. Диссертацию завершают выводы и список литературы (335 наименований). Работа изложена на 317 страницах текста, содержит 98 рисунков и 14 таблиц.

Во введении дано обоснование актуальности работы, сформулирована ее основная цель – разработка новых экспериментальных подходов и теоретических основ метода лазерной десорбции/ионизации на поверхности кремниевых материалов для высокочувствительного количественного определения летучих органических соединений и дальнейшее развитие метода для определения нелетучих органических соединений в пробах сложного

состава, показана научная новизна и практическая значимость, а также представлены положения, выносимые на защиту.

Глава 1. Литературный обзор посвящен основным тенденциям в развитии методов лазерной десорбции/ионизации. Проанализированы достоинства и недостатки методов. Особое внимание уделено анализу работ по применению метода SALDI в аналитической химии. Отмечено, что известные варианты SALDI ограничивают область применения метода только анализом растворов нелетучих соединений. Обоснована актуальность и перспективность дальнейшего развития SALDI, в том числе, для количественного анализа летучих органических соединений. В целом, литературный обзор демонстрирует осведомленность и глубокое понимание и знание автором научных достижений в исследуемой области.

Главы 2 и 3 посвящены решению одной из ключевых проблем метода SALDI – исследованию механизма лазерной десорбции и ионизации. Для решения этой проблемы диссертант использует комплексный подход, который заключается в сочетании экспериментального исследования факторов, определяющих процессы лазерной десорбции/ионизации на поверхности кремниевых материалов, и теоретических расчетов, моделирующих основные стадии SALDI. Результатом проведенных исследований являются принципиально новые теоретические представления о механизме лазерной десорбции/ионизации органических соединений на поверхности кремниевых материалов.

Глава 4 посвящена разработке методов высокочувствительного количественного определения летучих органических соединений. Диссертант предлагает новые гибридные методы анализа, основанные на сочетании метода SALDI с термодесорбционным методом и газовой хроматографией. Этот подход позволил реализовать схему количественного анализа и разработать методики определения физиологически активных веществ с относительно низкой молекулярной массой. Впечатляющие результаты получены при анализе лекарственных соединений и фенилалкаминол: достигнутые пределы обнаружения на два порядка величины ниже, чем при использовании электронной и химической ионизации.

Глава 5 состоит из двух частей. В первой части рассматривается метод определения органических соединений в газовых средах, основанный на сочетании SALDI и системы ввода пробы с вращающимся шаром. Для непрерывного контроля ионизационных свойств эмиттера ионов диссертантом разработан оригинальный генератор микропотока на основе массочувствительных кварцевых пьезорезонаторов. Такой подход позволил реализовать on-line анализ атмосферного воздуха с высокой

чувствительностью. Во второй части главы 5 система ввода пробы с вращающимся шаром использована при разработке способов количественного анализа нелетучих соединений.

В главе 6 рассмотрены новые подходы к расширению числа классов органических соединений, которые можно ионизовать в условиях SALDI. Эффективность предложенных диссертантом решений доказана при определении нитроароматических соединений и комплексных соединений металлов.

Научная новизна диссертационной работы несомненна. Все представленные автором диссертации научные положения являются новыми. В работе впервые приведены результаты, позволяющие их квалифицировать как решение новой задачи, имеющей существенное значение для органической масс-спектрометрии.

Достоверность полученных результатов обеспечена использованием набора современных методов исследования, инструментальной реализацией разработанных методов в виде высокочувствительных приборов, большого экспериментального материала при достаточно высоком уровне статистической обработки данных, широкой апробацией работы.

Практическая значимость полученных результатов. Разработанные масс-спектрометрические методы, основанные на лазерной десорбции/ионизации на поверхности кремниевых материалов, применимы для высокочувствительного определения и идентификации широкого круга химических соединений, которые могут быть переведены в газовую фазу без разложения путем нагрева. Методы апробированы для определения лекарственных соединений в биологических пробах. Продемонстрирована возможность прямого определения содержания лекарств в моче без предварительной пробоподготовки с использованием сочетания SALDI с термодесорбционным вводом проб. Предложена методика определения соединений в плазме крови на основе сочетания SALDI с газовой хроматографией. Достигнутые пределы обнаружения варьируются для различных исследованных соединений от 2 до 400 пг/мл, что до трех порядков величины ниже, чем при использовании стандартных масс-спектрометрических методов с электронной и химической ионизацией. Разработан метод определения органических соединений в атмосферном воздухе, позволяющий осуществлять непрерывный контроль химического состава атмосферы и проводить определение высокоосновных загрязнителей

в воздухе с концентрациями на уровне 100 ppt и ниже. Предложенный способ определения нелетучих соединений, основанный на сочетании ионного источника SALDI с масс-анализатором Q-TOF и системой ввода пробы с вращающимся шаром, позволяет проводить количественный анализ лекарственных соединений в биологических образцах на уровне 1 пг вещества, введенного в прибор. Показано, что SALDI является высокочувствительным методом определения нитроароматических соединений с пределами обнаружения аналитов до трех порядков величины ниже, чем при использовании традиционных масс-спектрометрических методов. Разработанный метод лазерно-индуцированной десорбции/ионизации с переносом электрона (LETDI) применим для высокочувствительного масс-спектрометрического определения металлов и комплексных соединений металлов, в том числе, лекарственных препаратов с противоопухолевой активностью, комплексов с органическими реагентами и комплексов с биолигандами. По эффективности ионизации исследованных комплексных соединений металлов метод LETDI превосходит стандартные масс-спектрометрические методы MALDI и электрораспылительной ионизации более чем на три порядка величины.

Спектр потенциальных областей применения результатов работы весьма широк. Разработанные методы и подходы могут применяться в медицинской практике для терапевтического лекарственного мониторинга, для решения задач фармакокинетики, для развития методов экологического контроля, в системах безопасности, в аналитической практике для определения следовых количеств органических соединений в природных и промышленных объектах.

По диссертационной работе имеются некоторые **вопросы, замечания и пожелания:**

1. Как показали исследования зависимости выхода протонированных молекул (на примере пиридина) с поверхности α -Si от плотности энергии лазерного излучения для второй и третьей гармоники использованного в экспериментах Nd-YAG лазера (532 и 355 нм, соответственно), наблюдается существенное увеличение, практически на порядок величины, ионного сигнала. В связи с этим возникает вопрос: проводились ли эксперименты при действии 4-ой гармоники, 266 нм?
2. В работе использован Nd-YAG лазер, генерирующий импульсы длительности 370 пс и частотой повторения 300 Гц. В результате, как можно ожидать и как показывают расчёты А.А. Гречникова,

происходит термолизация лазерного излучения в нанесённом активном слое кремниевого материала: для 2-ой и 3-ей гармоник. При одной и той же плотности энергии излучения наблюдается практически идентичные зависимости температуры поверхности α -Si от времени при воздействии лазерным излучением различной плотности энергии на длинах волн 355 и 532 нм. Однако, роль длительности импульса лазерного излучения в работе не нашла достойного исследования.

3. При описании экспериментальной установки и методики измерений в главе 2 упущен ряд деталей. В частности, неясно, как проводились измерения в отрицательном ионизационном режиме? Каким образом осуществлялась калибровка времяпролетного масс-спектрометра?
4. Недостаточно подробно, схематично описан процесс формирования положительного заряда на поверхности кремниевой подложки при воздействии лазерного излучения.
5. В работе приведены зависимости ионного сигнала от плотности энергии лазерного излучения. Не приведены зависимости от плотности мощности (интенсивности) лазерного излучения. Что является определяющим в величине ионного сигнала – плотность энергии или интенсивность излучения?

Пожелания:

1. Использование ультракоротких лазерных импульсов с временной модуляцией фазы (чирпированных импульсов), как показано в ряде исследований, позволяет проводить так называемый адаптивное управление продуктами десорбции, что принципиально повысит селективность метода.
2. В настоящее время возможно использовать лазеры, обеспечивающие длительность 40-50 фс на второй гармонике (266 нм). Например, Ti:Sa лазеры. Тогда становится возможным осуществить эксперименты в неравновесных условиях, когда процесс термолиза энергии лазерного излучения не будет размывать все детали процесса десорбции аналита.

Указанные замечания носят частный характер и не снижают общую высокую положительную оценку диссертационной работы А.А. Гречникова, которая

хорошо структурирована, грамотно и аккуратно оформлена. По каждой экспериментальной главе и работе в целом сделаны четкие и обоснованные выводы. Автореферат достаточно полно отражает содержание диссертации. По теме диссертации автором опубликовано 32 статьи (1 статья находится в печати в Журнале Аналитической Химии) и получено 11 патентов. Результаты работы неоднократно докладывались на российских и международных конференциях, в том числе в виде приглашенных пленарных докладов.

Заключение.

Результатом проведенных исследований являются принципиально новые теоретические представления о механизме лазерной десорбции/ионизации органических соединений на поверхности кремниевых материалов.

Впечатляющие результаты получены при анализе лекарственных соединений и фенилалкиаминов: достигнутые пределы обнаружения на два порядка величины ниже, чем при использовании электронной и химической ионизации.

Для непрерывного контроля ионизационных свойств эмиттера ионов диссертантом разработан оригинальный генератор микропотока на основе массочувствительных кварцевых пьезорезонаторов. Такой подход позволил реализовать on-line анализ атмосферного воздуха с высокой чувствительностью. Система ввода пробы с вращающимся шаром использована при разработке способов количественного анализа нелетучих соединений.

Предложены новые подходы к расширению числа классов органических соединений, которые можно ионизовать в условиях SALDI. Эффективность предложенных диссертантом решений доказана при определении нитроароматических соединений и комплексных соединений металлов.

Работа соответствует всем требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям (п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. №842, в редакции с изменениями, утвержденными Постановлением Правительства РФ от 21.04.2016 г. №335 «О внесении изменений в положение о присуждении ученых степеней»), а ее автор, Гречников А.А., несомненно заслуживает присуждения искомой ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

По тематике, предмету и методам исследования диссертационная работа А.А. Гречникова соответствует паспорту специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Автореферат и публикации в рецензируемых научных изданиях из перечня ВАК, Web of Science и Scopus полностью отражают содержание диссертации.

Автор диссертации, Гречников Александр Анатольевич безусловно заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Сведения о рецензенте:

1. Ищенко Анатолий Анатольевич.
2. Ученая степень: доктор химических наук.
3. Ученое звание: профессор.
4. Место работы: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования МИРЭА-Российский государственный университет.
5. Должность: заведующий кафедрой аналитической химии имени И.П. Алимарина.
6. Адрес: Москва, Проспект Вернадского 86.
7. Рабочий телефон: 8-903-752-7578
8. e-mail: aischenko@yasenevo.ru

Рецензент, заведующий кафедрой аналитической химии имени И.П. Алимарина Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования "МИРЭА-Российский технологический университет"

 А.А. Ищенко

Рецензия

на диссертационную работу Гречникова Александра Анатольевича «Метод лазерной десорбции/ионизации на поверхности кремниевых материалов для определения органических соединений», представленную на соискание учёной степени доктора химических наук по специальности 02.00.02 – «Аналитическая химия»

Актуальность представленной диссертационной работой обусловлена необходимостью решения фундаментальной задачи создания новых, более совершенных методов анализа сложных систем различного состава. Высококчувствительное количественное определение органических соединений в пробах сложного состава и, в частности, жидких биологических образцах, является одной из наиболее актуальных задач аналитической химии и требует применения современных информативных методов анализа. Развиваемый в диссертационной работе метод поверхностно активированной лазерной десорбции/ионизации (метод SALDI или ПАЛДИ) является одним из наиболее перспективных подходов для решения этой задачи, поскольку отличается высокой чувствительностью, селективностью, мягкой ионизацией и простотой исполнения. Однако традиционные варианты SALDI ограничивают аналитические возможности метода только, в основном, качественным или полуколичественным анализом нелетучих соединений.

Целью диссертационной работы является разработка новых подходов и научных основ метода лазерной десорбции/ионизации на поверхности кремниевых материалов для высокочувствительного количественного определения летучих органических соединений и дальнейшее развитие метода для определения нелетучих органических соединений в пробах сложного состава.

Научная новизна работы очевидна; автором разработаны принципиально новые варианты метода SALDI для количественного анализа летучих органических соединений, выявлены основные факторы, определяющие эффективность лазерной десорбции/ионизации, предложена модель, которая описывает процессы ионизации с переносом протона и десорбции ионов на поверхности кремниевых материалов, разработаны методики определения ряда лекарственных веществ в жидких

биологических образцах.

Достоверность и обоснованность научных положений, результатов и выводов обусловлена применением современных физико-химических методов исследования и высокотехнологического оборудования, большим количеством экспериментальных данных, соответствием результатов эксперимента и теоретических расчетов, а также апробацией работы на ведущих российских и международных конференциях.

Диссертационная работа Гречников А.А. имеет как **теоретическое**, так и **практическое значение**.

В рамках диссертационной работы выполнен значительный объем разноплановых исследований. В условиях газофазного ввода пробы изучены основные факторы, определяющие аналитические характеристики лазерной десорбции/ионизации на поверхности пористого кремния и других кремниевых материалов. Полученные результаты позволили автору сделать вывод, что эффективность ионизации не зависит от морфологии кремниевой поверхности (как это следует из известных моделей), а определяется электронной структурой материала и химическим составом поверхности. На основе такого представления предложен принципиально новый эмиттер ионов для SALDI - аморфный кремний. Самостоятельное значение имеет установленная зависимость между чувствительностью и основностью соединения в газовой фазе, что позволяет априорно прогнозировать эффективность ионизации для конкретных соединений. В результате исследований найдены оптимальные значения параметров для определения летучих органических соединений.

Проведены теоретические исследования, включающие численные расчёты динамики изменения температуры поверхности при лазерном воздействии и квантово-химическое моделирование процессов ионизации с переносом протона и десорбции ионов. На основе полученных данных предложена модель лазерной десорбции/ионизации с переносом протона на поверхности кремниевых материалов.

В практическом плане основной интерес вызывают разработанные автором методы количественного определения летучих органических соединений, основанные на сочетании SALDI с термодесорбционным методом и газовой

фенилалкиламины и некоторые лекарственные соединения. Продемонстрирована возможность прямого определения содержания лекарств в моче без предварительной пробоподготовки и предложен способ определения этих соединений в плазме крови. Сравнение достигнутых пределов обнаружения с литературными данными, полученными при использовании стандартных методов ГХ/МС с электронной и химической ионизацией, показывает, что метод SALDI обеспечивает до двух порядков более высокую чувствительность анализа.

Существенную часть работы занимают исследования аналитических возможностей SALDI в условиях нанесения пробы при атмосферном давлении. С использованием оригинальной системы ввода проб с вращающимся шаром предложены новые подходы к определению органических соединений в атмосферном воздухе и к анализу растворов нелетучих соединений. Отдельный интерес представляет вариант сочетания метода SALDI с масс-анализатором сверхвысокого разрешения «Orbitrap» с прямым вводом ионов.

В заключительной части работы рассмотрены перспективы дальнейшего развития метода в направлении расширении круга химических соединений, которые можно ионизовать методом SALDI. Автор предлагает три подхода: дериватизация молекул аналита с целью их перевода в форму, удобную для лазерной десорбции/ионизации, применение режима регистрации отрицательно заряженных ионов и применение нового варианта SALDI, основанного на лазерно-индуцированной десорбции/ионизации с переносом электрона.

Диссертация хорошо оформлена и содержит достаточное количество иллюстрационного материала. Автореферат диссертации правильно и достаточно полно отражает содержание диссертации. Список публикаций по теме содержит 33 статьи, опубликованных в российских и международных журналах, и 11 патентов.

Диссертационная работа А.А. Гречникова «Метод лазерной десорбции/ионизации на поверхности кремниевых материалов для определения органических соединений» по актуальности, объему экспериментальных и теоретических данных, научной новизне и практической значимости отвечает всем требованиям, предъявляемым ВАК. Диссертация является законченной исследовательской работой, выполненной на высоком научном уровне, отвечает

паспорту специальности 02.00.02 – Аналитическая химия (Химические науки) и может быть **представлена к защите** на диссертационном совете Д 002.109.01.

Директор ФГБУН «Институт физической химии
и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН»
доктор хим.наук, профессор



А.К. Буряк

Сведения о рецензенте:

1. Буряк Алексей Константинович
2. Доктор химических наук (02.00.04 – Физическая химия)
3. Профессор
4. ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии имени А.Н.Фрумкина РАН»
5. Директор
6. 119071, г.Москва, Ленинский проспект, 31
7. Телефон: +7495-633-76-24
8. e-mail: dir@phychе.ac.ru

