ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

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 диссертационной работы А.А.Гречникова обусловлена необходимостью решения фундаментальной задачи создания новых, более совершенных методов анализа сложных систем различного состава. Высокочувствительное 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 лазерной десорбции/ионизации, активированной поверхностью, (метод SALDI или ПАЛДИ) является одним из наиболее перспективных 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.

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, пяти глав с результатами исследования автора и выводами, заключения по работе в целом и списка цитируемой литературы (335 ссылок). Работа изложена на 318 страницах текста, содержит 99 рисунков и 14 таблиц.

Во введении охарактеризованы актуальность и цель работы, научная новизна и практическая значимость, сформулированы положения, выносимые на защиту.

Глава 1 (стр. 18-65) содержит обзор литературы, в котором рассмотрены методы масс-спектрометрического определения органических и биоорганических соединений, основанные на лазерной десорбции/ионизации. Особое внимание уделено методу SALDI. Представлены основные варианты метода, проведен анализ их достоинств и недостатков, обоснован выбор и направления диссертационного исследования.

Глава 2 (стр. 66-113) посвящена изучению факторов, определяющих аналитические характеристики лазерной десорбции/ионизации на поверхности пористого кремния и других кремниевых материалов. В условиях газофазного ввода пробы исследовано влияние на эффективность ионизации морфологии поверхности и структуры приповерхностного слоя, химического состава поверхности, лазерного излучения, давления паров воды в ионном источнике, основности аналитов. Полученные результаты позволили автору сделает 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.

Глава 3 (стр. 114-143) посвящена исследованию механизма лазерной десорбции/ионизации с переносом протона на поверхности кремниевых материалов. Автор справедливо отмечает, что известные модели SALDI не позволяют объяснить целый ряд экспериментальных и теоретических результатов. На основе полученных экспериментальных данных, результатов численного расчёта динамики изменения температуры поверхности при лазерном воздействии и квантово-химического моделирования реакции переноса протона и десорбции

ионов автор предлагает новый подход к описанию процесса SALDI. Согласно предложенной модели, ионизация протекает на поверхности и инициируется локализацией фотоиндуцированных носителей положительного заряда вблизи протонодонорного центра. Важно, что результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Главе 4 (стр. 144-198) посвящена решению двух принципиальных проблем метода SALDI: проблемы низкой воспроизводимости результатов анализа и проблемы приборной реализации метода для определения летучих соединений. Предложены новые кремниевые эмиттеры ионов и разработаны простые способы их формирования, обеспечивающие однородность и высокую воспроизводимость ионизационных свойств, а также высокую чувствительность анализа. В практическом плане основной интерес вызывают новые варианты инструментальной реализации метода SALDI. Первый вариант основан на сочетании лазерной десорбции/ионизации с термодесорбционным методом, второй – на сочетании с газовой хроматографией. На этой основе разработаны методы высокочувствительного количественного определения органических соединений, которые могут быть переведены в газовую фазу без разложения путем нагрева. В качестве аналитов в этой части работы автором исследованы фенилалкиламины и некоторые лекарственные соединения. Показана возможность прямого определения содержания лекарств в моче без предварительной пробоподготовки и предложен способ определения этих соединений в плазме крови. Продемонстрированы аналитические преимущества разработанных методов по сравнению с методами ГХ/МС с электронной и химической ионизацией.

В главе 5 (стр. 199-241) представлены результаты 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. Для непрерывного контроля ионизационных свойств подложки в условиях ее выноса в атмосферу разработан генератор микропотока на основе кварцевых микровесов. Показано, что система ввода проб с вращающимся шаром в сочетании с нанесением пробы на подложку путем

электрораспыления позволяет проводить количественный анализ растворов нелетучих органических соединений. Отдельный интерес представляют новые приборные варианты, основанные на сочетании метода SALDI с масс-анализаторами Q-TOF и «Orbitrap» с прямым вводом ионов.

В заключительной **главе 6** (стр. 242-277) рассмотрены перспективы дальнейшего развития метода в направлении расширения круга химических соединений, которые можно ионизовать методом SALDI. Автор предлагает три подхода: дериватизацию молекул аналита с целью их перевода в форму, удобную для лазерной десорбции/ионизации; применение режима регистрации отрицательно заряженных ионов и использование нового варианта SALDI, основанного на лазерно-индуцированной ионизации с переносом электрона. Аналитические возможности иллюстрируются на примере определения соединений с амидной группой, нитроароматических соединений и комплексных соединений металлов.

Выводы по диссертации показывают, что автор успешно справился с поставленной целью и задачами.

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, активированной поверхностью, предложена модель, которая описывает процессы ионизации с переносом протона и десорбции ионов на поверхности кремниевых материалов, разработаны методы высокочувствительного и селективного определения лекарственных веществ, нитроароматических и координационных соединений. Методы апробированы для анализа биологических жидкостей и химического состава атмосферы.

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**. Предложенные в диссертации решения расширяют аналитическое применение метода SALDI в анализе природных, биологических и промышленных объектов и применимы для решения широкого круга актуальных задач аналитической химии.

В рамках диссертационной работы выполнен значительный объем разноплановых исследований. Диссертация хорошо оформлена и содержит достаточное количество иллюстрационного материала. Автореферат диссертации правильно и полно отражает содержание диссертации. Список публикаций по теме содержит 33 статьи, опубликованных в российских и международных журналах, и 11 патентов.

По диссертационной работе имеются **вопросы и замечания:**

1. В работе представлены варианты сочетания ионного источника SALDI с различными масс-анализаторами и с различными способами ввода проб. Наблюдались ли различия в масс-спектрах одних и тех же соединений, полученных на разных приборах, а также в условиях нанесения проб в вакууме и атмосфере?

2. Влияет ли величина электростатического поля в ускоряющем промежутке линейного времяпролетного масс-анализатора на эффективность десорбции ионов в процессе SALDI? Какова была величина этого поля в экспериментах?

3. В главе 6 приведены результаты сравнения предложенного в работе метода LETDI с методом MALDI при определении ряда координационных соединений. В качестве матриц для MALDI использовались матрицы DHB и α-HCCA. Известно, однако, что для ионизации некоторых комплексных соединений существуют и более эффективные матрицы. Для более корректного сравнения двух методов необходимо было исследовать большее число матриц с различными свойствами.

Однако приведенные замечания не снижают научной ценности и значимости представленной работы.

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 к докторским диссертациям в «Положении о присуждении ученых степеней», утвержденном постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24.09.2013г. (пункты 9-14). Диссертация является законченной исследовательской работой, выполненной на высоком научном уровне, отвечает паспорту специальности 02.00.02 – Аналитическая химия (Химические науки). Автор диссертации, Гречников Александр Анатольевич, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.02 – «Аналитическая химия».

Буряк Алексей Константинович,
доктор химических наук (02.00.04 – Физическая химия),
профессор,
ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии имени А.Н.Фрумкина РАН»
Директор.
119071, г. Москва, Ленинский проспект, 31.

Я, Буряк Алексей Константинович, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

А.К.Буряк

Подпись А.К. Буряка заверяю

НАЧАЛЬНИК
ОТДЕЛА КАДРОВ
МЕДВЕДЕВА Е.С.

Сведения об официальном оппоненте диссертационной работы Гречникова Александра Анатольевича «Метод лазерной десорбции/ионизации на поверхности кремниевых материалов для определения органических соединений», представленной на соискание учёной степени доктора химических наук по специальности 02.00.02 – «Аналитическая химия»	
Ф.И.О.	Буряк Алексей Константинович
Шифр и наименование специальности, по которым защищена диссертация	02.00.04 «физическая химия»
Ученая степень и отрасль	Доктор химических наук, химия
Список публикаций в соответствующей сфере исследований за последние 5 лет в рецензируемых журналах (не более 15)	1. Елисеева Е.В., Редькин Н.А., Гарькин В.П., Пыцкий И.С., Буряк А.К. Хромато-масс-спектрометрическое исследование реакций переарилирования и диспропорционирования диарилтеллуроксидов. Известия академии наук. Серия химическая. Номер: 4 Год: 2017 Стр.: 636-642. 2. Ярцев С.Д., Пыцкий И.С., Зенкевич И.Г., Буряк А.К. Хроматографическое и масс-спектрометрическое исследование поверхностей конструкционных материалов после контакта с 1,1 -диметилгидразином. Журнал аналитической химии. Том: 72, Номер 6, Год: 2017, Стр. 536-544. 3. Пыцкий И.С., Кузнецова Е.С., Ярцев С.Д., Буряк А.К. Методические особенности масс-спектрометрического исследования окисленных металлических поверхностей. Коллоидный журнал. Том: 79 Номер: 4 Год: 2017 Стр. 479-484. 4. Tamahrajah Jaybalan, Goncharova I., Pytskii I., Shiryaev A.A., Averin A.A., Kiselev M.R., Shaphigulina A., Basirun W.J., Buryak A.K., Pethukova G.A., Roessner F.. X-ray coupled Laser Desorption Ionization assessment of layered double hydroxides for nitrate adsorption based on ion size, affinity and compromised layer height. Applied clay science. Том: 143 Год: 2017 Стр.134-141. 5. Хесина З.Б., Ярцев С.Д., Пыцкий И.С., Гончарова И.С., Парамонов С.А., Милютин В.В., Некрасова Н.А., Буряк А.К. Изучение возможности количественного анализа N,N,N´,N´-ТЕТРА-Н-октиламида дигликолевой кислоты (ТОДГА) методом масс-спектрометрии МАЛДИ. Известия академии наук. Серия химическая. Номер: 6 Год 2017 Стр.995-998. 6. Ильин Е.Г., Бейрахов А.Г., Яржемский В.Г., Буряк А.К., Гехман А.Е. Симметричные клеточные структуры изомеров нестехиометрических низших оксидов молибдена. Доклады академии наук. Том 475 Номер 6, Год 2017, Стр.640-645. 7. Тарханова И.Г., Вержичинская С.В., Буряк А.К., Зеликман В.М., Верная О.И., Сахабутдинов Р.З., Гарифуллин Р.М., Бухаркина Т.В., Тюрина Л.А. Влияние состава иммобилизованных медьсодержащих ионных жидкостей на кинетические закономерности окисления

	додецилмеркаптана. Кинетика и катализ. Том: 58, Номер 4, Год: 2017, Стр.384-392. 8. Ярцев С.Д., Пыцкий И.С., Карнаева А.Е., Буряк А.К. Масс-спектрометрия палди для обнаружения низкомолекулярных и олигомерных продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина на поверхности конструкционных материалов. Химическая физика. Том: 36, Номер 8, Год: 2017, Стр.64-67. 9. Тарханова И.Г., Анисимов А.В., Буряк А.К., Брыжин А.А., Али-Заде А.Г., Акопян А.В., Зеликман В.М. Строение и каталитические свойства иммобилизованных ионных жидкостей на основе mo и w-содержащих гетерополикислот в окислении тиофена. Нефтехимия. Том: 57Номер: 5 Год: 2017 Страницы: 536-54. 10. Pytskii I.S; Petukhova GA; Kuznetsova ES ; Khozina EV; Buryak AK. Effect of surface type on stability of silver clusters upon laser desorption/ionization. Surface Innovations. Том: 5 Выпуск:3 Стр.: 179-187. 11. Ярцев С.Д., Пыцкий И.С., Белова А.С., Буряк А.К.Обнаружение нитробензойных кислот и их солей на поверхностях конструкционных материалов методом масс-спектрометрии. Журнал аналитической химии. Том: 73 Номер: 1 Год: 2018 Страницы: 46-51. 12. Ильин Е.Г., Бейрахов А.Г., Яржемский В.Г., Гехман А.Е., Буряк А.К. MALDI-TOF масс-спектрометрия наноразмерного MoO_2. Структура и относительная устойчивость изомеров катионов низших оксидов молибдена. Журнал неорганической химии. Том: 63 Номер: 4 Год: 2018 Страницы: 462-471. 13. Кузнецова Е.С., Пыцкий И.С., Буряк А.К. Серебро как катионирующий агент при идентификации аминокислот методом МАЛДИ-МС. Сорбционные и хроматографические процессы. Том: 18 Номер: 2 Год: 2018 Страницы: 238-242. 14. Pytskii I.S.; Kuznetsova E.S., Buryak A.K. Inorganic and Organic Clusters Formed upon Surface-Assisted Laser Desorption/Ionization. Colloid Journal Том: 80 Выпуск: 4 Год: 2018 Стр.: 427-438.
Полное наименование места работы, адрес и телефон места работы, структурное подразделение и должность	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, директор. Адрес: 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31. Тел.: +7495-633-7624
E-mail	dir@phyche.ac.ru

д.х.н., проф . А.К. Буряк

Подпись профессора Буряка А.К. заверяю
Начальник отдела кадров
ИФХЭ РАН Е.С. Медведева