

Соискатель: **ГРЕЧНИКОВ АЛЕКСАНДР АНАТОЛЬЕВИЧ**

Тема диссертационной работы: **«МЕТОД ЛАЗЕРНОЙ ДЕСОРБЦИИ/ИОНИЗАЦИИ НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ»**

Шифр и наименование научной специальности и отрасли науки, по которым выполнена диссертация:

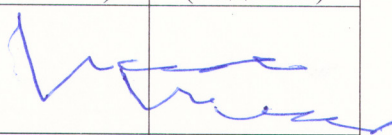
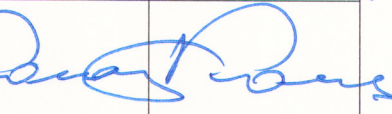
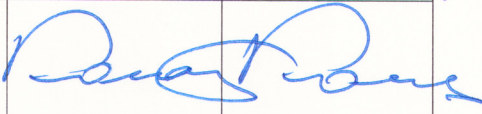



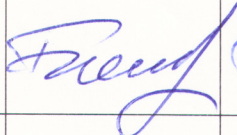
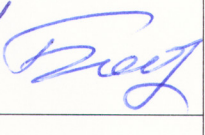
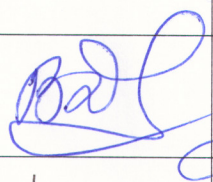
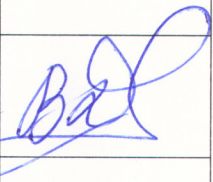
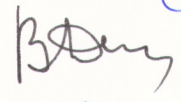
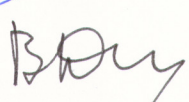
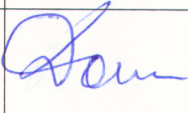
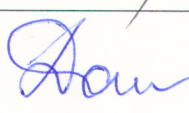
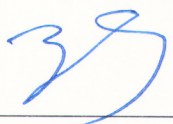
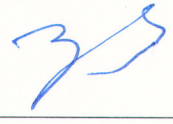
**02.00.02 – АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ; ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ**

На заседании **25 АПРЕЛЯ 2019 ГОДА** ДИССЕРТАЦИОННЫЙ СОВЕТ Д 002.109.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Института геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского Российской академии наук **ПРИНЯЛ РЕШЕНИЕ ПРИСУДИТЬ ГРЕЧНИКОВУ АЛЕКСАНДРУ АНАТОЛЬЕВИЧУ УЧЕНУЮ СТЕПЕНЬ ДОКТОРА ХИМИЧЕСКИХ НАУК ПО СПЕЦИАЛЬНОСТИ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.**

На заседании из **30** человек, входящих в состав диссертационного совета, присутствовал **21** человек, из них **15** докторов наук по специальности аналитическая химия, в том числе **5** докторов, обеспечивающих химические науки. Результаты голосования: за - **21**, против - **нет**, недействительных бюллетеней – **нет (Протокол № 11 от 25.04.2019).**

## ЯВОЧНЫЙ ЛИСТ

членов диссертационного совета Д 002.109.01 к заседанию совета 25 апреля 2019 г  
по защите диссертации **Гречникова Александра Анатольевича**  
по специальности **02.00.02** – аналитическая химия; протокол № 11



	Фамилия И. О.	Ученая степень, шифр специальности и отрасль науки в совете	Явка на заседание (подпись)	Получение бюллетеня (подпись)
1	Мясоедов Борис Федорович (председатель совета)	Доктор химических наук, академик РАН, профессор 02.00.14 (химические науки)		
2	Колотов Владимир Пантелеймонович (зам. председателя)	Доктор химических наук, член-корреспондент РАН, 02.00.14 (химические науки)		
3	Спиваков Борис Яковлевич (зам. председателя)	Доктор химических наук, член-корреспондент РАН, 02.00.14 (химические науки)		
4	Захарченко Елена Александровна (ученый секретарь)	Кандидат химических наук, 02.00.14 (химические науки)		
5	Баранов Виктор Иванович	Доктор физ.-мат. наук, профессор, 02.00.02 (физ.-мат. науки)		
6	Большов Михаил Александрович	Доктор физ.-мат. наук, профессор, 02.00.02 (физ.-мат. науки)		
7	Грибов Лев Александрович	Доктор физ.-мат. наук, член-корреспондент РАН, 02.00.02 (физ.-мат. науки)		
8	Дворкин Владимир Ильич	Доктор химических наук, профессор, 02.00.02 (технические науки)		
9	Дементьев Василий Александрович	Доктор физ.-мат. наук, профессор, 02.00.02 (физ.-мат. науки)		
10	Долгонос Анатолій Михайлович	Доктор химических наук, профессор, 02.00.02 (физ.-мат. науки)		
11	Ермаков Вадим Викторович	Доктор биологических наук, профессор, 02.00.02 (химические науки)		
12	Зуев Борис Константинович	Доктор технических наук, профессор, 02.00.02 (технические науки)		
13	Карпов Юрий Александрович	Доктор химических наук, академик РАН, 02.00.02 (технические науки)		

14	Калмыков Степан Николаевич	Доктор химических наук, член-корреспондент РАН, 02.00.14 (химические науки)		
15	Коробова Елена Михайловна	Доктор геолого- минералогических наук, 02.00.14 (химические науки)		
16	Кубракова Ирина Витальевна	Доктор химических наук, 02.00.02 (химические науки)		
17	Куляко Юрий Михайлович	Доктор химических наук, 02.00.14 (химические науки)		
18	Марютина Татьяна Анатольевна	Доктор химических наук, 02.00.02 (технические науки)		
19	Моисеенко Татьяна Ивановна	Доктор биологических наук, член-корреспондент РАН, 02.00.02 (химические науки)		
20	Новиков Александр Павлович	Доктор химических наук, 02.00.14 (химические науки)		
21	Новосадов Борис Константинович	Доктор физ.-мат. наук, 02.00.02 (физ.-мат. науки)		
22	Ревельский Александр Игоревич	Доктор химических наук, 02.00.02 (химические науки)		
23	Романовская Галина Ивановна	Доктор химических наук, 02.00.02 (химические науки)		
24	Севастьянов Вячеслав Сергеевич	Доктор технических наук, 02.00.02 (технические науки)		
25	Тимербаев Андрей Роландович	Доктор химических наук, 02.00.02 (химические науки)		
26	Федотов Петр Сергеевич	Доктор химических наук, 02.00.02 (химические науки)		
27	Филиппов Михаил Николаевич	Доктор физ.-мат. наук, профессор, 02.00.02 (физ.-мат. науки)		
28	Хамизов Руслан Хажсетович	Доктор химических наук, 02.00.02 (технические науки)		
29	Шеховцова Татьяна Николаевна	Доктор химических наук, профессор, 02.00.02 (химические науки)		
30	Шкинев Валерий Михайлович	Доктор химических наук, 02.00.02 (технические науки)		



Ученый секретарь  
диссертационного совета

Захарченко Елена Александровна

Подпись руки   
удостоверяю   
Зав. канцелярией ГЕОХИ РАН

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 002.109.01,**  
созданного на базе Федерального государственного бюджетного учреждения  
науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Института геохимии и  
аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук по  
диссертации на соискание ученой степени доктора наук

аттестационное дело № \_\_\_\_\_  
решение диссертационного совета от 25.04.2019 № 11

О присуждении Гречникову Александру Анатольевичу, гражданину России, ученой степени доктора химических наук.

Диссертация «Метод лазерной десорбции/ионизации на поверхности кремниевых материалов для определения органических соединений» по специальности 02.00.02 – аналитическая химия принята к защите 24 января 2019 года (протокол заседания № 2) диссертационным советом Д 002.109.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук, 119991, ГСП-1, Москва В-334, ул. Косыгина, 19. Приказ о создании совета № 75/нк от 15.02.2013.

Соискатель **Гречников Александр Анатольевич**, 1968 года рождения, в 1993 г. окончил Московский институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова. Диссертацию «Пьезорезонансное определение аммиака, несимметричного диметилгидразина и углеводов в воздухе» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия защитил в 2000 году в диссертационном совете Д 002.109.01, созданном на базе Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (диплом КТ 03825, выдан 10 ноября 2000 года). Работает ведущим научным сотрудником, руководителем 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.

Диссертация 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.

Официальные оппоненты:

**Шпигун Олег Алексеевич**, чл.-корр. РАН, доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова (МГУ);

**Буряк Алексей Константинович**, доктор химических наук, профессор, директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН);

**Ищенко Анатолий Александрович**, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической химии имени И.П. Алимарина Института тонких химических технологий Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования "МИРЭА-Российский технологический университет"

дали положительные отзывы на диссертацию.

**Ведущая организация** - Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт энергетических проблем химической физики им. В.Л. Тальрозе Российской академии наук (ИНЭПХФ РАН им. В.Л.Тальрозе), в своем положительном отзыве, подписанном доктором физико-математических наук, главным научным сотрудником лаборатории масс-спектрометрии в энергетике и экологии Зеленовым Владиславом Валерьевичем и кандидатом физико-математических наук, заведующим лаборатории масс-спектрометрии в энергетике и экологии Козловским Вячеславом Ивановичем, указала, что актуальность темы исследований вытекает из основополагающей задачи аналитической химии – разработке новых методов анализа вещества, позволяющих проводить анализ с более высокой точностью, чувствительностью и селективностью. Масс-спектрометрия на основе лазерной десорбции/ионизации, активированной поверхностью (SALDI), относится к наиболее чувствительным методам определения органических соединений. В диссертационной работе предложены способы решения принципиально важных для развития метода проблем. Концепция решения поставленных в диссертации задач, а также все представленные в работе научные положения являются новыми. В работе развивается новое направление – лазерная десорбция/ионизация летучих органических соединений. Развитие направления состоит в разработке новых теоретических представлений о механизме лазерной десорбции/ионизации на кремниевых поверхностях, создании новых приборов и устройств для инструментальной реализации метода, разработке методов количественного анализа органических соединений в различных пробах. Практическая значимость диссертационной работы обусловлена тем, что предложены способы и методики количественного определения лекарственных соединений в биологических жидкостях, превосходящие по чувствительности традиционные масс-спектрометрические методы. Разработан метод определения органических

соединений в атмосферном воздухе, позволяющий осуществлять непрерывный контроль химического состава атмосферы. Предложен способ высокочувствительного определения нитроароматических соединений в режиме регистрации отрицательных ионов. Разработан вариант SALDI, который 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. Полученные в работе результаты могут быть использованы в высших учебных заведениях, научно-исследовательских, медицинских и других учреждениях, использующих масс-спектрометрический анализ органических соединений в своей повседневной деятельности или в создании новых образцов продукции.

Соискатель имеет 77 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации – 44: опубликовано 33 статьи, из них в рецензируемых научных изданиях – 32, и 11 патентов.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Alimpiev S.S., **Grechnikov A.A.**, Sunner J., Karavanskii V.A., Simanovsky Ya.O., Zhabin S.N., Nikiforov S.M. On the role of defects and surface chemistry for surface-assisted laser desorption ionization from silicon // J. Chem. Phys. — 2008. — V. 128, № 1. — P. 014711(19).

2. Alimpiev S.S., **Grechnikov A.A.**, Sunner J., Borodkov A.S., Karavanskii V.A., Simanovsky Ya.O., Nikiforov S.M. Gas Chromatography/Surface-Assisted Laser Desorption Ionization Mass Spectrometry of Amphetamine-like Compounds // Anal. Chem. — 2009. — V. 81, № 3. — P. 1255-1261.

3. **Гречников А.А.**, Бородков А.С., Алимпиев С.С., Никифоров С.М., Симановский Я.О., Караванский В.А. Определение соединений группы фенилалкиламинов методом поверхностно активированной лазерной десорбции-ионизации с аморфного кремния // Масс-спектрометрия. — 2010. — Т. 7, № 1. — С. 53-59.

4. Alimpiev S.S., **Grechnikov A.A.**, Sunner J., Karavanskii V.A., Simanovsky Ya.O., Nikiforov S.M. Surface-assisted laser desorption ionization (SALDI) mass spectrometry with a rotating ball interface // Rapid Commun. Mass Spectrom. — 2011. — V. 25, № 1. — P. 140–146.

5. Жабин С.Н., Пенто А.В., **Гречников А.А.**, Бородков А.С., Сартаков С.Б. Никифоров С.М., Алимпиев С.С. О роли лазерного излучения в процессах лазерной десорбции-ионизации с кремниевых поверхностей // Квант. электрон. — 2011. — Т. 41, № 9. — С. 835-842.

6. **Гречников А.А.**, Бородков А.С., Алимпиев С.С., Никифоров С.М., Симановский Я.О. Основность в газовой фазе - параметр, определяющий эффективность лазерной десорбции-ионизации с кремниевых поверхностей // Журн. аналит. химии. — 2013. — Т. 68, № 1. — С. 22-30.

7. Макаров А.А., **Гречников А.А.**, Никифоров С.М., Тютюнник О.А., Денисов

Э.В. Масс анализатор Orbitrap с прямым вводом ионов в сочетании с лазерной десорбцией/ионизацией // Масс-спектрометрия. — 2013. — Т. 10, № 2. — С. 77-82.

8. **Grechnikov A.**, Nikiforov S., Strupat K., Makarov A. Determination of rhenium and osmium complexes by surface-assisted laser desorption/ionization coupled to Orbitrap mass analyzer // Anal. Bioanal. Chem. — 2014. — V. 406, № 13. — P. 3019-3023.

9. **Гречников А.А.**, Бородков А.С., Жабин С.Н., Алимпиев С.С. О механизме десорбции ионов в условиях лазерной десорбции/ионизации с кремниевых поверхностей // Масс-спектрометрия. — 2014. — Т. 11, № 2. — С. 71-76.

10. Алимпиев С.С., **Гречников А.А.**, Никифоров С.М. Новые подходы в лазерной масс-спектрометрии органических объектов // Успехи физ. наук. — 2015. — Т. 185, № 2. — С. 207-212.

11. **Гречников А.А.** Аналитические возможности метода лазерной десорбции-ионизации, активируемой поверхностью, при определении низкомолекулярных летучих соединений // Журн. аналит. химии. — 2015. — Т. 70, № 9. — С. 916-924.

12. **Гречников А.А.**, Бородков А.С., Симакина Я.И., Арабова З.М., Михайлова А.В., Кузьмин И.И., Дедков Ю.М., Минин В.В. Комплексообразование гетероциклических азосоединений с ионами переходных металлов по данным метода лазерно-индуцированной десорбции/ионизации // Известия РАН. Сер. хим. — 2016. — № 12. — С. 2789-2794.

13. **Grechnikov A.A.**, Borodkov A.S., Pento A.V., Polyakov N.B., Kuzmin I.I. New approaches to laser desorption/ionization of chemical compounds for geochemical studies // Geochemistry International. — 2017. — V. 55, № 1. — P. 19-26.

14. Borodkov A.S., Kuz'min I.I., Polyakov N.B., **Grechnikov A.A.**, Alimpiev S.S. Comparison of the laser desorption/ionization methods for detecting complex metal compounds // Phys. Wave Phenom. — 2017. — V. 25, № 4. — P. 243-248.

15. **Гречников А.А.**, Бородков А.С., Никифоров С.М. Дериватизация ионов в условиях лазерной десорбции/ионизации, активируемой поверхностью // Журн. аналит. химии. — 2019. — Т. 73, № 3. — С. 211-217.

В работах представлены результаты теоретических и экспериментальных исследований факторов, определяющих аналитические характеристики метода SALDI, новые инструментальные варианты метода, основанные на сочетании ионного источника SALDI с термодесорбционным методом и газовой хроматографией, с системой ввода проб, нанесенных при атмосферном давлении, с масс-анализатором сверхвысокого разрешения «Orbitrap» с прямым вводом ионов, результаты исследования разработанных вариантов SALDI при определении различных органических, биоорганических и комплексных соединений. Недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах в диссертации отсутствуют. Требования к публикациям (пп. 13 и 14 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 в ред.

Постановления № 335 от 21 апреля 2016 года) выполнены полностью. Наиболее значимые научные работы по теме диссертации входят в российские и международные базы данных и хорошо цитируются.

На диссертацию и автореферат поступило 8 отзывов. Все отзывы положительные. Положительных отзывов без замечаний — 4. Отзывы поступили от:

**Штыкова Сергея Николаевича**, д.х.н., профессора кафедры аналитической химии и экологии ФГБОУ ВО Саратовского национального исследовательского государственного университета им. Н.Г.Чернышевского;

**Зуева Бориса Константиновича**, д.т.н., профессора, зав. лабораторией химических сенсоров и определения газообразующих примесей ФГБУН Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук;

**Герасимова Михаила Владимировича**, к.ф.-м.н., зав. лабораторией прямых физико-химических исследований на планетах ФГБУН Института космических исследований Российской академии наук;

**Орловой Марины Алексеевны**, д.х.н., в.н.с. кафедры радиохимии химического факультета ФГБОУ ВО МГУ им. М.В.Ломоносова.

Положительных отзывов с замечаниями – 4. Отзывы поступили от:

**Амелина Василия Григорьевича**, д.х.н., профессора кафедры химии ФГБОУ ВО Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых, в.н.с. лаб. химического анализа Испытательного центра Федерального центра охраны здоровья животных:

- Использование англоязычных аббревиатур SALDI, Q-TOF, MALDI, LETDI и др. неуместно.

**Макарова Александра Алексеевича**, профессора факультета химии Утрехтского Университета, руководителя отделения масс-спектрометрии в области наук о жизни Thermo Fisher Scientific (Бремен, Германия).

- Автореферат бы выиграл, если бы в нем были приведены результаты сравнения различных масс-анализаторов с ионным источником SALDI, а также аналитического сравнения газохроматографических экспериментов с SALDI относительно существующих коммерческих технологий GC/MS.

**Большова Михаила Александровича**, д.ф.-м.н., гл.н.с., зав. лабораторией аналитической спектроскопии ФГБУН Института спектроскопии Российской академии наук:

- Хотелось бы в тексте автореферата видеть ссылки на публикации автора, в которых подробно описаны и постановка задачи, и сами исследования и результаты. Отсутствие таких ссылок затрудняет чтение автореферата и оценку важности полученных результатов.

- Некоторая «корявость» формулировок. Например, в описании актуальности исследований сказано: «Разработка ... подходов к определению летучих соединений открывает перспективы ... анализа ... нелетучих аналитов». В



дальнейшем смысл высказывания проясняется, однако «с ходу» вызывает легкое недоумение.

**Смирнова Валерия Васильевича**, д.ф.-м.н., профессора, зав. отделом оптической спектроскопии ФГБУН Института общей физики им. Ф.М.Прохорова Российской академии наук:

- Все измерения проводились с использованием излучения первых 3 гармоник Nd:YAG лазера. В чем преимущество выбранного лазера? Исследовались ли другие лазерные системы, например азотный лазер? Проводились ли измерения при других длинах волн, например 4 гармоники Nd:YAG лазера или при других длительностях импульса?

В целом отмечается, что перечисленные замечания не носят принципиального характера и не снижают общего высокого научного уровня диссертационного исследования. Диссертационная работа является фундаментальным исследованием в области лазерной масс-спектрометрии, в которой решены ключевые проблемы метода SALDI: выяснение механизма лазерной десорбции и ионизации, создание новых приборов и методов, позволяющих проводить количественный анализ органических образцов и разработка способов обнаружения биологически активных соединений. Многочисленные теоретические и экспериментальные результаты автора, предложенные механизмы процессов и разработанные методики анализа составили несомненную научную новизну и практическую значимость работы. Достоверность полученных результатов и обоснованность выводов не вызывает сомнения. Гречников А.А. заслуживает присуждения ему ученой степени доктор химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их научными и практическими достижениями в области аналитической химии, физической химии и масс-спектрометрии.

**Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:**

Разработана концепция обнаружения органических соединений, основанная на адсорбции из газовой фазы молекул аналита на поверхности специально подготовленной кремниевой подложки, воздействию на подложку импульсным лазерным излучением и детектировании ионов.

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

Предложена модель лазерной десорбции/ионизации с переносом протона на поверхности кремниевых материалов.

Разработаны способы формирования активной поверхности кремниевых материалов, которые обеспечивают однородность и высокую воспроизводимость их ионизационных свойств, а также высокую чувствительность анализа.

Разработаны методы количественного определения органических соединений, основанные на сочетании лазерной десорбции/ионизации на поверхности кремниевых материалов с термодесорбционным вводом пробы и газовой хроматографией. Предложены способы определения биологически активных соединений в моче и плазме крови. При определении фенилалкиламинов пределы обнаружения составляют 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 воздухе, позволяющий осуществлять непрерывный контроль химического состава атмосферы. Создан генератор микропотока паров химических соединений на основе массочувствительных кварцевых пьезорезонаторов.

Предложен способ количественного анализа растворов нелетучих органических соединений, основанный на использовании электрораспыления для нанесения пробы ионов и системы с вращающимся шаром для ввода пробы в масс-спектрометр.

Предложены подходы, позволяющие улучшить метрологические характеристики метода лазерной десорбции/ионизации на поверхности кремниевых материалов и увеличить число определяемых химических соединений: дериватизация молекул соединений с низкой величиной основности и дериватизация образующихся в процессе SALDI ионов; лазерная десорбция/ионизация в режиме регистрации отрицательно заряженных ионов; лазерно-индуцированная десорбция/ионизация с переносом электрона.

**Теоретическая значимость работы обоснована тем, что** 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. Применительно к проблематике диссертации результативно использованы методы численного моделирования температуры поверхности при лазерном воздействии и квантово-химических расчётов процессов ионизации и десорбции ионов. Показано, что условием эффективного протекания реакций протонирования является локализация положительного заряда вблизи поверхностного протонодонорного центра. Предложена модель лазерно-индуцированной ионизации и десорбции ионов.

**Новизна работы.** Разработан метод определения летучих органических соединений, основанный на лазерной десорбции/ионизации на поверхности кремниевых материалов.

Найдены зависимости эффективности ионизации органических соединений в условиях лазерной десорбции/ионизации на поверхности кремниевых материалов от плотности энергии лазерного излучения для различных длин волн, давления паров воды в ионном источнике масс-спектрометра и величины основности аналитов в газовой фазе.

Разработаны новые теоретические представления о механизме лазерной десорбции/ионизации на кремниевых поверхностях.

Предложены новые материалы для использования в качестве эмиттеров ионов и разработаны простые способы их получения.

Разработаны методы количественного определения летучих 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 on-line анализа воздуха и других газовых сред, позволяющий осуществлять контроль химического состава атмосферы. Создан генератор микропотока паров химических соединений на основе массочувствительных кварцевых пьезорезонаторов.

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

Найдено, что в режиме регистрации отрицательных ионов SALDI обеспечивает возможность определения нитроароматических соединений с пределами обнаружения до трех порядков величины ниже, чем при использовании традиционных масс-спектрометрических методов.

Предложен новый вариант SALDI - лазерно-индуцированная десорбция/ионизация с переносом электрона. Показано, что такой вариант применим для высокочувствительного масс-спектрометрического определения комплексных соединений металлов.

**Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем,** что 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. 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.

Разработанный метод определения органических соединений в атмосферном воздухе, позволяет осуществлять непрерывный контроль химического состава атмосферы. Предложенный способ определения нелетучих соединений, основанный на сочетании ионного источника SALDI с масс-анализатором Q-TOF и системой ввода пробы с вращающимся шаром, обеспечивает проведение количественного анализа лекарственных соединений.

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 результатам исследований получено 11 патентов.

#### **Оценка достоверности результатов исследования:**

Достоверность представленных в диссертационной работе 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.

**Личный вклад автора** 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.

Диссертационная работа А.А. Гречникова «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 соответствует критериям п.9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 в ред. Постановления № 335 от 21 апреля 2016 года. 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.

На заседании 25 апреля 2019 года диссертационный совет принял решение **присудить** Гречникову Александру Анатольевичу ученую степень доктора химических наук за развитие масс-спектрометрического метода определения органических соединений, основанного на лазерной десорбции/ионизации на поверхности кремниевых материалов.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве **21** человека, из них **15** докторов наук по специальности аналитическая химия, в том числе **5** докторов, обеспечивающих химические науки, участвовавших в заседании, из **30** человек, входящих в состав совета, проголосовали за — **21**, против — **нет**, недействительных бюллетеней — **нет**.

Председатель  
диссертационного совета,  
академик РАН,  
доктор химических наук

Мясоедов Борис Федорович

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
кандидат химических наук

Захарченко Елена Александровна

25 апреля 2019 года

