

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

доктора химических наук, профессора Ищенко Анатолия Александровича
на диссертационную работу Бухариной Айгуль Булатовны
«Ионизация молекул излучением лазерной плазмы в масс-спектрометрии
летучих органических соединений»,
представленную на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук
по специальности 1.3.19 – «Лазерная физика»

Актуальность диссертационной работы. Диссертационная работа Бухариной Айгуль Булатовны посвящена актуальной проблеме: разработке и применению нового метода ионизации органических молекул при атмосферном давлении – ионизации импульсным ультрафиолетовым излучением лазерной плазмы. Работа направлена на развитие методов лазерной масс-спектрометрии с использованием принципиально нового источника ионов, обеспечивающего возможность анализа летучих органических соединений, в том числе выделяемых биологическими объектами, без пробоподготовки образцов, что значительно сокращает время проведения анализа.

Научная новизна. Разработан метод масс-спектрометрического анализа жидких биологических образцов, основанный на ионизации летучих органических соединений в аргоне при атмосферном давлении импульсным УФ излучением лазерной плазмы.

Впервые определены основные аналитические характеристики метода: эффективность ионизации, чувствительность и предел обнаружения при детектировании органических соединений различных классов в аргоне, азоте и воздухе.

Впервые проанализированы каналы формирования ионов органических соединений различных классов при ионизации импульсным УФ излучением лазерной плазмы, создаваемой на поверхности металла, - в воздухе, азоте и аргоне, при атмосферном давлении.

Предложенный метод впервые применен для анализа летучих органических соединений жидких биологических образцов. Показана возможность выявления патологических процессов в организме по изменению масс-спектров летучих органических соединений.

Теоретическая и практическая значимость работы. На основе проведенных исследований в представленной работе показано, что ионизация летучих органических соединений ультрафиолетовым излучением лазерной плазмы является эффективным и перспективным методом получения ионов. Практическая значимость работы заключается в демонстрации возможности проведения масс-спектрометрического анализа летучих органических соединений биологических образцов без пробоподготовки за время менее 3-х минут.

Разработанный метод может успешно применяться для анализа реальных биологических объектов, в частности, для выявления патологий животных и человека по масс-спектрам летучих органических соединений.

Достоверность и методы исследования. Достоверность и надежность представленных в диссертационной работе результатов обеспечивается использованием современного оборудования, воспроизводимостью экспериментальных результатов и подтверждается аprobацией работы в научных статьях и конференциях. Состав и чистота исследуемых анализаторов и газовых сред подтверждаются паспортами образцов, составленных производителями.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 8 работ в рецензируемых журналах, входящих в базы цитирования WoS и Scopus, из них 3 статьи в изданиях, включенных в перечень рецензированных научных изданий ВАК.

Диссертационная работа изложена на 113 страницах и содержит введение, три главы, заключение, список литературы, включающий 172 наименования (публикации до 2022 года включительно). Работа хорошо структурирована,

изложена логически последовательно, иллюстративного материала достаточно для обоснования и понимания полученных результатов.

Во **введении** описана актуальность диссертационной работы, сформулированы цели и задачи, обоснованы научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, описаны методы исследования и структура диссертации. Введение содержит выносимые на защиту положения, списки докладов и публикаций по теме исследования, описан личный вклад автора.

В **первой главе** приводится литературный обзор по теме работы, в котором представлен анализ основных процессов формирования плазмы, создаваемой субнаносекундным лазерным излучением на поверхности металлической мишени. Рассмотрены основные процессы ионизации органических молекул при атмосферном давлении, применяемые в современной масс-спектрометрии.

Проведен обзор методов ионизации и ионных источников, применяемых в современных приборах для масс-спектрометрического анализа летучих органических соединений. Так как основным приложением разрабатываемого метода ионизации является анализ летучих соединений живых организмов и человека, в этой главе проведен анализ актуальной литературы, посвященной составу летучих органических соединений человека.

Показано, что несмотря на множество применяемых методов ионизации, не существует универсального ионного источника, обеспечивающего решение всех задач регистрации летучих органических соединений.

Во **второй главе** рассматривается экспериментальная реализация метода. Приводится конструкция экспериментальной установки, подробно описывается ионный источник, созданный при непосредственном участии автора.

Проведены эксперименты, обосновывающие преимущества применения излучения лазерной плазмы для ионизации летучих органических соединений и описывающие оптимальный выбор параметров лазера для создания плазмы. Показано, что применение импульсного УФ излучения обеспечивает

эффективную ионизацию соединений с различной энергией сродства к протону и потенциалом ионизации.

Показано, что для обеспечения максимальной эффективности ионизации необходимо применение в качестве буферного газа аргона, обеспечивающего распространение в камере ионизации вакуумного УФ излучения, энергия кванта которого достаточна для ионизации молекул воды. Описаны основные каналы формирования ионов, получены основные физические и аналитические характеристики метода.

В третьей главе рассматриваются практические применения метода для анализа летучих органических соединений. Приводится конструкция разработанного автором работы оригинального ионного источника для анализа летучих органических соединений, выделяющихся из жидких и порошкообразных проб при комнатной температуре.

В экспериментах продемонстрирована возможность анализа свойств пищевых продуктов в состоянии «как они есть» по анализу летучих соединений, без пробоподготовки.

Впервые метод применен для определения патологических процессов у животных и человека. Автором описаны подходы к обработке масс-спектрометрических данных, полученных в экспериментах с пробами урины животных и человека.

В **Заключении** диссертационной работы А.Б. Бухариной приведены основные результаты.

По тексту и содержанию работы имеются замечания и пожелания:

1. Существует противоречие между высокой чувствительностью метода и относительно низким порогом обнаружения. Физическая причина изложена автором, но нет четкого предложения решения этой проблемы.
2. В масс-спектрометрии в качестве газовой среды часто используют гелий. В работе исследовались процессы ионизации органических соединений в среде аргона, азота и воздуха. Для сравнения разработанного метода ионизации с предложенными ранее следовало бы использовать общие газовые среды.

3. Так как эффективность ионизации зависит от интенсивности и спектра излучения лазерной плазмы, - необходимо более детальное обоснование выбора материала мишени для создания лазерной плазмы.

Заключение

Приведенные замечания не снижают общей значимости и ценности выполненной диссертационной работы А.Б. Бухариной. Представленная работа является законченным научным трудом; получены теоретически и практически важные, информативные экспериментальные данные не только для применения в экспресс-анализе реальных биологических проб при атмосферном давлении, но и для изучения физических процессов ионизации органических соединений.

Помимо фундаментальных исследований по изучению физико-химических механизмов воздействия жесткого импульсного УФ излучения лазерной плазмы на органические соединения, проведена значительная работа по исследованию профиля летучих органических соединений проб урины животных и человека с применением разработанного масс-спектрометрического метода.

Основные результаты проведенных исследований опубликованы в реферируемых научных изданиях и представлялись на профильных отечественных и зарубежных научных конференциях. Автореферат диссертации полно и точно отражает содержание представленной в диссертации работы.

Диссертационная работа А.Б. Бухариной «Ионизация молекул излучением лазерной плазмы в масс-спектрометрии летучих органических соединений», соответствует паспорту специальности 1.3.19 – Лазерная физика, по актуальности, достоверности, научной новизне, практической значимости и представляет собой законченную научно-квалификационную работу.

Материалы диссертации соответствуют п. 4 «Лазерные методы и средства изучения живой и неживой природы и определения свойств и характеристик физических, химических и биологических объектов и процессов» Паспорта специальности ВАК РФ 1.3.19 «Лазерная физика».

Таким образом, на основании вышеизложенного можно заключить, что диссертационная работа Бухариной Айгуль Булатовны полностью соответствует требованиям п.9 и п.13 Положения, утвержденного Правительством РФ «О присуждении ученых степеней» от 24.09.2013 г. № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а диссертант заслуживает присвоение искомой ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.19 – Лазерная физика.

Даю согласие на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой Диссертационного Совета 24.1.223.01 (Д 002.063.01) и их дальнейшую обработку.

Официальный оппонент:

Заведующий кафедрой аналитической химии имени И.П. Алимарина Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова МИРЭА-Российского технологического университета, доктор химических наук, профессор

 / А. А. Ищенко /

Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования
«МИРЭА – Российский технологический университет»

Почтовый адрес: Россия, ЦФО, 119571 Москва, проспект Вернадского 86,
комната О-226.

Телефон: +7(495)9037527578. E-mail: aischenko@yasenevo.ru

Подпись А.А. Ищенко заверяю:

Первый проректор Федерального государственного бюджетного учреждения
высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет»



/ Н. И. Прокопов /

«14» сентября 2022 г.