

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор института, член-корреспондент
РАН, доктор химических наук, профессор

Буряк Алексей
Константинович

2022 г.



ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертацию Бухариной Айгуль Булатовны
«Ионизации молекул излучением лазерной плазмы в масс-спектрометрии
летучих органических соединений», представленную к защите на соискание
ученой степени кандидата физико-математических наук
по специальности 1.3.19 – Лазерная физика

Диссертационная работа Бухариной Айгуль Булатовны посвящена перспективному направлению – масс-спектрометрическому анализу летучих органических соединений (ЛОС), в том числе выделяемых живыми организмами. Важность этого направления определяется перспективными приложениями в биологии, медицине, экологии.

Целью диссертационной работы являлась разработка метода лазерной масс-спектрометрии, основанного на использовании импульсного ультрафиолетового излучения лазерной плазмы, для анализа летучих органических соединений биологических образцов.

Научная новизна. 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. Показано, что в зависимости от химического класса органического соединения и состава газовой среды основными положительными ионами ЛОС являются протонированные молекулы, молекулярные ионы и продукты реакций электрофильного присоединения и окисления. Впервые определены основные аналитические характеристики метода: эффективность ионизации, чувствительность и предел обнаружения при

детектировании органических соединений различных химических классов в аргоне, азоте и воздухе. Разработан метод масс-спектрометрического анализа жидких биологических образцов, основанный на ионизации летучих органических соединений в аргоне при атмосферном давлении импульсным УФ излучением лазерной плазмы. Предложенный метод впервые применен для анализа ЛОС жидких биологических образцов. Показана возможность выявления патологических процессов в организме по изменению масс-спектров ЛОС.

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы из 172 источников. Объем диссертации составляет 113 страниц, содержит 46 рисунка и 9 таблиц.

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследования, научная новизна и научно-практическая значимость, основные положения, выносимые на защиту, и сведения об апробации работы.

Первая глава посвящена обзору литературы, в котором представлен анализ основных процессов формирования плазмы на поверхности металлической мишени создаваемой субнаносекундным лазерным излучением, по литературным данным был проведен анализ основных процессов, приводящих к ионизации летучих органических соединений, рассмотрены основные методы получения ионов в масс-спектрометрии ЛОС, описаны каналы ионизации рассмотренных методов. На основании приведенного обзора сформулированы задачи, необходимые для достижения поставленной цели исследования.

Вторая глава диссертационной работы посвящена исследованию процессов ионизации при воздействии импульсного излучения лазерной плазмы на ЛОС при атмосферном давлении и разработке метода масс-спектрометрического. Достоинством метода является возможность анализа образцов в реальном времени при атмосферном давлении и без пробоподготовки.

Для понимания процессов ионизации с помощью эмиссионной спектроскопии определены параметры оптического излучения лазерной плазмы, создаваемой при воздействия импульсного лазерного излучения Nd:YAG лазера с длиной волны 1064 нм, плотностью мощности ~ 70 ГВт/см² и энергией импульса

250 мкДж. Показано, что основным ионизирующим фактором является УФ излучение с энергией кванта более 12 эВ и поэтому изменение состава газовой среды при атмосферном давлении приводит к изменению каналов ионизации ЛОС за счет изменения спектрального состава ионизирующего излучения. Для обоснования выбора лазера, создающего лазерную плазму, проведена оценка влияния изменения частоты и энергии излучения лазера на изменение ионного тока ионов аналита. На основе анализа масс-спектров химических соединений различных классов определены основные каналы образования ионов. Ими являются: реакция передачи протона с образованием протонированных молекул; при ионизации в воздухе для кислородсодержащих соединений характерно образование аддуктов с аммонием, для азотсодержащих соединений (анилина, пиридина) более вероятно образование аддуктов с гидроксонием; фотоионизация с образованием молекулярных ионов; ионы неполярных соединений, таких как углеводороды, образуются путем предварительного окисления и последующей ионизации окисленных молекул. Приведены результаты сравнительного исследования влияния газов (аргон, азот, воздух) на эффективность ионизации органических соединений.

Третья глава посвящена применению разработанного метода масс-спектрометрического анализа для исследования летучих органических соединений реальных биологических образцов. Автор успешно применила разработанный метод и аппаратуру для определения патологических изменений в организме животных и человека. Показано, что регистрируемые без пробоподготовки образца масс-спектры ЛОС несут информацию о состоянии организма.

В заключении сформулированы основные результаты, полученные в диссертационной работе и сделаны выводы.

Знакомство с содержанием диссертации позволяет сделать вывод о том, что поставленная цель и задачи были последовательно реализованы в исследовании, что позволило автору прийти к выводам, определяющим научную новизну исследования. Основными результатами диссертации можно считать следующие:

1. Разработан метод лазерного масс-спектрометрического анализа летучих органических соединений, выделяемых жидкими биологическими образцами, обеспечивающий получение результатов без пробоподготовки. Создан ионный источник для анализа ЛОС.
2. Проведен выбор параметров излучения Nd:YAG лазера для создания лазерной плазмы, обеспечивающей эффективную ионизацию ЛОС. Показано, что для разработанного источника ионов достаточна энергия в импульсе Nd:YAG лазера ($\lambda=1.06$ мкм) 250 мкДж при плотности энергии в пятне 35 Дж/см². Определена длительность и спектральный диапазон импульса УФ излучения генерируемой лазерной плазмы.
3. Показано, что основными каналами образования положительных ионов органических соединений под действием излучения лазерной плазмы при атмосферном давлении являются: фотоионизация, реакция передачи протона, реакция электрофильного присоединения, реакция окисления с последующей ионизацией.
4. Показано, что эффективность образования положительных ионов ЛОС от 2 до 100 раз выше в аргоне по сравнению с азотом и воздухом. Более эффективная ионизация в аргоне обусловлена отсутствием поглощения импульсного УФ излучения с энергией кванта, превышающей потенциал ионизации молекулы H₂O.
5. Определены основные характеристики метода: чувствительность до $4,6 \times 10^4$ отсчетов/ррbv и предел обнаружения от 200 ppt. Сравнение с известными методами ионизации (SIFT и PTR) показывает, что метод APLPI по чувствительности превышает указанные методы. Определена вероятность образования ионов, находящаяся в диапазоне от $7,2 \times 10^{-6}$ до $1,5 \times 10^{-5}$ для ряда анализаторов.
6. Получены масс-спектры ЛОС образцов биологических жидкостей животных и человека при комнатной температуре образца в аргоне при атмосферном давлении. На примере анализа образцов мочи показано, что масс-спектры ЛОС содержат информацию о патологических изменениях в организме.

Материалы диссертации соответствуют Паспорту специальности ВАК РФ
1.3.19 «Лазерная физика».

Все результаты, представленные автором, являются новыми. Достоверность и обоснованность научных положений и выводов базируется на использовании общепринятых физических и математических методов и соответствии литературным данным. Достоверность представленных в работе экспериментальных результатов обеспечена применением высокоточного оборудования, а также подтверждается публикациями в высокорейтинговых изданиях, входящих в перечень ВАК и апробацией на международных конференциях. Полученные результаты могут быть использованы при разработке методов экспрессной неинвазивной диагностики заболеваний, в исследованиях ЛОС животных, при контроле качества пищевых продуктов, в экологических исследованиях и другие предприятия, которые занимаются массспектрометрическим анализом летучих органических соединений.

По диссертации А.Б. Бухариной имеются следующие замечания:

Формальные:

1. В диссертационной работе присутствуют орфографические ошибки и опечатки.
2. Некоторые рисунки представлены с подписями на английском языке.

По существу:

1. В экспериментах с реальными биологическими пробами не приведена интерпретация пиков в масс-спектрах соединений. Было бы интересно провести идентификацию химических соединений и сравнить с работами других групп, занимающихся анализом ЛОС.
2. Почему в работе не используется хроматограф для получения информации о составе соединений? Это в настоящее время наиболее мощный метод анализа и его использование может улучшить результаты работы.
3. В тексте автографата не упоминается модель и характеристики массспектрометра, на котором производились эксперименты. В диссертации эти сведения описаны в полной мере, однако в автографате эти данные тоже следовало бы указать.

Отмеченные недостатки не снижают научной ценности работы и не влияют на положительную оценку. Диссертация является завершенной научно-квалификационной работой по актуальной тематике и обладает практической ценностью. Автореферат соответствует тексту рукописи и в полной мере отражает содержание диссертации. Основные результаты опубликованы в открытой печати и доложены на российских и международных конференциях.

На основании вышеизложенного можно заключить, что диссертация Бухариной Айгуль Булатовны на тему «Ионизация молекул излучением лазерной плазмы в масс-спектрометрии летучих органических соединений» полностью отвечает критериям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук в соответствии с п.9 и п.13 Положения, утвержденного Правительством РФ «О присуждении ученых степеней» от 24.09.2013 г. № 842, а ее автор Бухарина Айгуль Булатовна заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.19 – Лазерная физика.

Отзыв на диссертацию обсужден и одобрен на расширенном лабораторном коллоквиуме ИФХЭ РАН им. А.Н. Фрумкина, 20.09 2022 г.

Отзыв составили

ведущий научный сотрудник
Лаборатории физико-химических основ
хроматографии и хромато-масс-спектрометрии,
кандидат химических наук

/ И.С. Пышкий

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук
Почтовый адрес: 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4
Телефон: +7 (495) 955 46 01

Адрес электронной почты: dir@phyche.ac.ru
Web-сайт организации: <https://phyche.ac.ru/>

*Аюдин Айгуль Н.С. бирла.
Ученый секретарь ИФХЭ РАН, к.х.н.*

