

ОТЗЫВ

**официального оппонента – Гущина Андрея Андреевича на
диссертационную работу Александровой Дарьи Алексеевны
«Спектрометрия ионной подвижности азотсодержащих
гетероциклических соединений и аварийно химически опасных веществ»,
представленную к защите на соискание ученой степени кандидата
химических наук по специальности**

1.4.2. Аналитическая химия

1. Актуальность работы

Спектрометрия ионной подвижности является перспективным методом экспресс-анализа химических соединений, в настоящее время нашедшим широкий спектр применения для контроля газовой фазы и анализа поверхностей разнообразных объектов. К основным преимуществам данной технологии можно отнести высокую скорость анализа, чувствительность, портативность приборов и отсутствие необходимости в вакуумированных системах. Эти достоинства позволяют предполагать о потенциальной возможности использования метода спектрометрии ионной подвижности для более широкого спектра задач, особенно требующих оперативности, например, экологического мониторинга, контроля безопасности на производственных объектах, а также в случае чрезвычайных ситуаций. Однако имеется ряд трудностей, которые в настоящий момент сдерживают развитие и практическое использование метода. В первую очередь, это сложность в интерпретации спектров из-за многообразия возможных ион-молекулярных реакций, происходящих в дрейфовом пространстве детектора, и недостаточной изученностью механизмов формирования ионов. Также отсутствие методик пробоотбора, которые должны учитывать физико-химические свойства исследуемых соединений, и зависимость изменения спектров от концентрации веществ, приводит к снижению достоверности выявленных характеристических сигналов. Для решения этих проблем нужно проведение широкого спектра исследований, которые позволят сформировать научную базу для интерпретации спектров и разработать требования к процедуре пробоотбора для конкретных условий и соединений.

Так как поставленная задача является сложной, дорогостоящей и требующей затрат времени, то необходимо проводить исследования и устанавливать закономерности для классов химических веществ. Именно такой подход и был использован Александровой Д.А. в работе, где в качестве объектов исследования был выбран класс азотсодержащих гетероциклических соединений (азолов). Эта группа соединений нашла широкое применение и распространение в медицине, фармакологии, химической промышленности, а также является фрагментом новых синтетических каннабиноидов, в составе которых присутствуют азотсодержащие гетероциклические соединения. Также следует обратить внимание на то, что в настоящий момент возникает необходимость расширения номенклатуры аварийно химически опасных соединений, которые необходимо контролировать как на производстве, так и в

местах массового скопления людей. Перечень таких соединений установлен методическими рекомендациями «Организация медико-санитарного обеспечения при террористических актах с использованием опасных химических и отравляющих веществ», утвержденных Министерством здравоохранения Российской Федерации. В связи с этим актуальным является исследование специфики, аналитических свойств спектров ионной подвижности и разработка методов детектирования азотсодержащих гетероциклических соединений и аварийно химически опасных веществ.

Диссертантом сформулирована **цель исследования** – установление закономерностей между характером спектров ионной подвижности и строением исследуемых азотсодержащих гетероциклических соединений и аварийно химически опасных веществ для их оперативного обнаружения.

Для выполнения поставленной цели автором были решены следующие **задачи**:

1. Разработка методических подходов к анализу спектров ионной подвижности, определение характерных значений ионной подвижности исследуемых соединений.
2. Экспериментальное исследование зависимости характеристик спектров ионной подвижности, в частности амплитуды сигналов, от концентрации вещества в газовой фазе. Оценка предела обнаружения и рабочего диапазона концентраций исследуемых АХОВ.
3. Квантово-химический расчет энтальпий возможных реакций образования ионов, анализ полученных данных и их соответствия характеру спектров ионной подвижности.
4. Разработка методики пробоотбора и определение условий детектирования в зависимости от физико-химических свойств исследуемых соединений.
5. Определение значений ионной подвижности исследованных соединений и выбор сигналов, ориентированных на использование в составе базы данных в спектрометрах ионной подвижности.

2. Достоверность результатов исследования и обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций

Методология работы заключалась в изучении характеристик спектров ионной подвижности соединений с одинаковыми структурными фрагментами. Проведен анализ литературных данных и их сравнение с полученными в ходе экспериментальных исследований результатами. В процессе выполнения работы были использованы современные методы физико-химического анализа (спектрометрия ионной подвижности, ЯМР-спектроскопия для подтверждения строения и чистоты соединений), а также квантово-химические расчеты методом функционала плотности B3LYP с набором базисных функций def2-SVP, что позволило выполнить сравнительный анализ спектров ионной подвижности изучаемых веществ.

Оборудование, используемое при проведении исследований, зарегистрировано в Реестре средств измерений и имеет действующие свидетельства о поверке, аттестации и калибровки. Таким образом,

достоверность полученных результатов и сделанных в работе выводов и рекомендаций подтверждается применением оборудования, методик детектирования, обеспечивающих воспроизводимость экспериментальных данных. Полученные результаты соответствуют современным теоретическим представлениям. Все выше сказанное позволяет сделать вывод о надежности полученных результатов.

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на региональных и международных конференциях, научных семинарах и форумах.

3. Научная новизна, теоретическая и практическая значимость исследования

В содержании диссертационной работы можно выделить следующие позиции, отражающие новизну полученных результатов.

На основе характеристик спектров для большинства исследованных соединений выявлены интервалы ионной подвижности, позволяющие оценить наличие в структуре молекул сходных функциональных фрагментов.

Впервые предложен метод интерпретации сигналов ионной подвижности на основе расчетов площадей пиков и изменения их интенсивности в процессе одного измерения, что позволяет оценить структуру ионов, образующихся в ионном источнике и дрейфовой камере спектрометра ионной подвижности при атмосферном давлении, и отнести их к мономерной и олигомерной формам.

Проведено сопоставление результатов анализа экспериментально полученных спектров ионной подвижности исследуемых групп соединений с теоретическими квантово-химическими расчетами энтальпий образования ионов.

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в том, что разработаны методы отбора проб в зависимости от физико-химических свойств исследуемых соединений, которые значительно повышают эффективность обнаружения соединений с помощью спектрометров ионной подвижности, что подтверждено актами практического использования. Полученные характеристические значения ионной подвижности азотсодержащих гетероциклических соединений и аварийно химически опасных веществ внесены в базу данных ряда отечественных измерительных приборов, которые используются в МВД, ФСБ и ФТС России. Разработанные методы детектирования и анализа спектров ионной подвижности аварийно химически опасных веществ использованы при проектировании комплекса неразрушающего экспресс-контроля почтовых отправлений «Сегмент-Пост» для выявления вложений потенциально опасных для жизни и здоровья получателя корреспонденции. Результаты диссертационной работы используются в учебном процессе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

4. Оценка содержания диссертации

Диссертация Александровой Д.А. состоит из введения, четырех глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы и приложений.

Во **введении** обосновывается актуальность исследования, формулируются цель, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы; представляются основные положения, выносимые на защиту; описываются методология и методы исследования, степень достоверности результатов исследования; приведена информация об апробации результатов работы и количестве публикаций по теме исследования.

В **главе 1** автором проведен анализ информации о становлении и развитии спектрометрии ионной подвижности, выявлены сильные и слабые стороны метода, рассмотрены подходы его практической реализации. Изложены основные методологические принципы спектрометрии ионной подвижности – приведены принципиальные схемы реализации спектрометров, виды получаемых спектров и математические основы метода. Особое внимание уделено источникам ионизации, включая генераторам коронного разряда, который использовался в исследовательской части диссертационной работы.

Автором представлено теоретическое обоснование выбора объектов исследования – азотсодержащих гетероциклических соединений (1,3-диазол (имидазол), N-метилямидазол, 1,2-диметилямидазол, изомерный 1,2-диазол (пиразол), 1,2,4-триазол и тиазол) и аварийно химически опасных веществ (акрилонитрил, сероуглерод, бромциан, хлорацетон, метилмеркаптан, азотистый иприт, хлорацетофенон и бромметан).

Дарьей Алексеевной проведено сравнительное исследование существующих на рынке приборов и их характеристик, приведены достоинства и недостатки.

Во **второй главе** приведены описание оборудования, реактивов и методов исследований, используемых автором при выполнении работы. Дано описание методик пробоотбора азотсодержащих гетероциклических соединений и аварийно химически опасных веществ с учетом специфических особенностей. Главной особенностью объектов исследования является их высокая токсичность, что всегда необходимо учитывать при работе с ними. Автором представлено обоснование выбора диапазона концентраций исследуемых веществ для детектирования. Указано влияние физико-химических характеристик изучаемых соединений на процедуру пробоотбора и пробоподготовки. Ряд соединений для соединений был синтезирован автором самостоятельно.

Эксперименты проводились на оборудовании отечественного производства, сертифицированного Федеральной службой безопасности Российской Федерации – спектрометре ионной подвижности «ИДД КЕРБЕР-Т»; газосигнализаторе автоматическом стационарном (ГАС) «Сегмент» производства ООО «Модус». Для обработки результатов измерений была разработана методика регистрации, математической обработки спектров и

определения характеристических значений ионной подвижности (свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2025617813, 28.03.2025 г.).

Третья глава посвящена обсуждению результатов исследований спектров ионной подвижности азотсодержащих гетероциклических соединений. Прежде всего автором был осуществлен подбор оптимальных условий получения спектров ионной подвижности. На основании выполненных исследований было выявлено, что параметры времени дрейфа и ионной подвижности химических соединений остаются постоянными в широком диапазоне температурных условий, при которых производится отбор образцов.

При исследовании спектров ионной подвижности имидазола наблюдалось наличие двух сигналов в области ионной подвижности $K_0 = 2,1 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ и $K_0 = 1,7 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, которые соответствуют мономерной и димерной формам соединения. Было определено, что при снижении концентрации имидазола в пробе, вследствие столкновений с молекулами окружающей газовой среды, протекает деструкция димерных структур, что приводит к увеличению доли мономерных форм имидазола. Для проведения оценок, Дарьей Алексеевой были сделаны предположения о строении ионов, образующихся при ионизации имидазола коронным разрядом при атмосферном давлении, и на основе расчетов энтальпий реакций были выбраны наиболее вероятные структуры ионов – протонированная форма имидазола и димер цепочечного строения. Кроме того, показано, что имидазол можно регистрировать как по двум пикам одновременно, так и по каждому сигналу индивидуально.

Аналогичные исследования были проведены для N-метилимидазола. В спектрах ионной подвижности также наблюдалось наличие двух сигналов, характерных для мономерных и димерных форм ионов ($K_0 = 2,1 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ и $K_0 = 1,6 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$), однако, в отличие от имидазола, сигнал димера N-метилимидазола исчезает задолго до достижения минимального предела обнаружения, что автор связывает с наличием метильной группы в составе исходного соединения, которая препятствует образованию димерного иона.

Для подтверждения предположения о строении ионов, соответствующих сигналам на спектрах ионной подвижности, были проведены масс-спектрометрические исследования состава газовой смеси после воздействия на пары исследуемого вещества коронным разрядом. Анализ полученных данных свидетельствует о том, что полученный сигнал является сигналом протонированного имидазола. Аналогичный вывод сделан автором при анализе данных, полученных при исследовании N-метилимидазола.

При исследовании 1,2-диметилимидазола в спектре были получены два сигнала в области положительной ионизации. Проведенные расчеты показали, что сигналы относятся к протонированному гидратированному мономеру и димеру 1,2-диметилимидазола. Установлено, что зависимости изменения интенсивности сигналов 1,2-диметилимидазола от времени аналогичны, как и для имидазола – сначала наблюдается рост сигнала димерного иона, затем его постепенный спад и увеличение сигнала мономерного иона.

Спектры ионной подвижности пиразола характеризовались одним сигналом ($K_0 = 2,080 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$), который относится к протонированному гидратированному мономеру. Образование димерного иона пиразола не происходит, что автор объясняет тем, что при воздействии коронного разряда происходит образование устойчивого неионизированного димера, который трудно протонировать катионом гидроксония в газовой фазе.

Изучение 1,2,4-триазола позволило выявить, что на спектрах фиксируется один сигнал подвижностью $K_0 = 2,106 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ в области положительной ионизации и три сигнала в области отрицательной ионизации с подвижностями $K_0 = 2,010 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, $K_0 = 1,930 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ и $K_0 = 1,720 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$. В области положительной ионизации также наблюдался небольшой пик димерного иона ($K_0 = 1,741 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$). Сигналы в области отрицательной ионизации были отнесены к сигналам иона мономерного, димерного и тримерного типов. Для изучения структуры генерируемых ионов был проведен расчет энтальпий специфических химических реакций, протекающих в процессе формирования ионов, который позволяет предположить, что протекает образование димера и тримера цепочечного строения (подобно имидазолу). В области отрицательной ионизации наименьшей величиной энтальпии образования 1,2,4-триазола обладает мономер в таутомерной форме.

Изучение тиазола позволило выявить на спектрах ионной подвижности один пик в области положительной ионизации ($K_0 = 2,052 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$), который по рассчитанным энтальпиям реакции соответствует иону, образованному по атому азота.

Таким образом, в ходе исследования спектров ионной подвижности широко спектра азотсодержащих гетероциклических соединений с наличием sp^2 -гибридного атома азота пиридинового типа, были выявлены специфические сигналы, характеризующие эти соединения. Для всего ряда соединений характерен устойчивый сигнал в области подвижности $K_0 = (2,048 \pm 0,070) \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, который относится к протонированной форме мономера пиридина по атому азота пиридинового типа. Для соединений, у которых наблюдается образование димеров, использование их сигналов в спектрах возможно лишь при высоких исходных концентрациях.

В четвертой главе представлены результаты исследований спектров ионной подвижности аварийно химически опасных веществ.

Для исследования были выбраны следующие соединения: акрилонитрил, бромциан, сероуглерод, хлорацетон, трис(2-хлорэтил)амин, метилмеркаптан, бромметан, хлорацетофенон. Исследования проводились на автоматическом стационарном газосигнализаторе (ГАС) «Сегмент» (производитель: ООО «Модус», Россия).

Для сероуглерода на спектрах ионной подвижности наблюдались три сигнала с подвижностью $K_0 = 2,064 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, $K_0 = 2,150 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ и $K_0 = 2,384 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$. Однако амплитуда последнего пика незначительна, что с учетом влияния фонового сигнала затрудняет его использование, поэтому для количественного определения сероуглерода его не рекомендуется

использовать. Для идентификации строения ионов проведено сравнение полученных спектров сероуглерода со спектрами ионной подвижности сероводорода и диоксида серы, т.к. диоксид серы образуется под действием коронного разряда из серосодержащих аналитов. Автором доказано, что пик с ионной подвижностью $K_0 = 2,150 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ относится к образованию иона диоксида серы, а сигнал подвижностью $K_0 = 2,064 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ является продуктом окисления диоксида серы. Определен минимальный предел обнаружения для сероуглерода, который составил 14 мг/м^3 .

При исследовании метилмеркаптана на ионограммах в области положительной ионизации наблюдались сигналы с подвижностями 1,982, 1,882, 1,786, 1,697, 1,611 $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, характеризующиеся одинаковой разностью значений подвижности, составляющей около $K_0 = 0,09 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$. По предположению автора этот факт может свидетельствовать о том, что при ионизации образуются соединения, содержащие цепочки из атомов серы. Пик $K_0 = 1,882 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ на ионограмме метилмеркаптана в области положительной ионизации соответствует сигналу сероводорода. Исследования показали, что появления в спектре пика с подвижностью $K_0 = 2,243 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ коррелирует с влажностью сит и разрешением спектра. Также рекомендовано для анализа метилмеркаптана использовать значения сигнала ионной подвижности $K_0 = 2,150 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ в области отрицательной ионизации, а также сигналов $K_0 = 1,882 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ и $K_0 = 1,721 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ в области положительной ионизации. Дарьей Алексеевной было установлено, что пики на ионограммах, соответствуют диоксиду серы, сероводороду и ионам метансульфоновой кислоты. Определен минимальный предел обнаружения для метилмеркаптана, который составил 11 мг/м^3 .

Для акрилонитрила были получены спектры ионной подвижности в области положительной ионизации, на которых наблюдался сдвиг фонового пика и рост сигналов с подвижностью $K_0 = 2,044 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ и $K_0 = 1,852 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, из которых для количественного анализа рекомендовано использовать лишь второй. Теоретически автором установлено, что отсутствие сигналов в области отрицательной ионизации связано с тем, что в молекуле акрилонитрила нет доступных для депротонирования углерода или отщепления нуклеофильной группы. Расчеты энтальпии реакции для предполагаемого строения ионов показали, что первый пик соответствует протонированной форме акрилонитрила, а второй – протонированной гидратированной форме мономера.

В ходе исследования хлорцетона на ионограммах был зарегистрирован только один сигнал в области отрицательной ионизации ($K_0 = 2,699 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$). Однако рекомендовано использование значения $K_0 = 2,650 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ для всех хлорсодержащих соединений, так как сигнал в данной области спектра сильно зависит от внешних факторов: температуры, влажности и атмосферного давления. Расчеты энтальпий образования ионов показали, что при воздействии коронного разряда на хлорацетон наиболее вероятным является образование хлорид-иона. Установлена оптимальная концентрация для

детектирования хлорацетона, равная 5 мг/м^3 и минимальный предел обнаружения $-0,4 \text{ мг/м}^3$.

Для насыщенных паров трис(2-хлорэтил)амин на спектрах наблюдаются сигналы в областях как отрицательной, так положительной ионизации. В области отрицательной ионизации присутствует сигнал подвижностью $K_0 = 2,650 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, который относится к хлорид-иону. В области положительной ионизации есть ярко выраженный сигнал трис(2-хлорэтил)амин подвижностью $K_0 = 1,512 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$. Также были проведены исследования растворов гидрохлорида трис(2-хлорэтил)амин в воде на ИДД «Кербер-Т» в области положительной и отрицательной ионизации. Было установлено, что ионная подвижность в области положительной ионизации для чистого вещества, его гидрохлорида, паров над водным раствором и измерениями следов с пробоотборной салфетки одинакова и составляет $K_0 = 1,512 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, а в области отрицательной ионизации амплитуда сигнала хлорид-иона ниже порогового значения обнаружения. Экспериментально показано, что пары над водным раствором надежно определяются при концентрации равной 10^{-3} моль/л , а более достоверным способом обнаружения трис(2-хлорэтил)амин является измерение сигналов водного раствора с пробоотборной салфетки – предел обнаружения в данном случае составляет 2 нг . Минимальный предел обнаружения паров вещества равен $0,0007 \text{ мг/м}^3$.

Анализ спектров паров хлорацетофенона показал, что характеристическое значение ионной подвижности в области отрицательной ионизации составляет $K_0 = 2,679 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, а также $K_0 = 1,706 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ и $K_0 = 1,478 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ в области положительной ионизации. Расчеты позволяют сделать вывод, что при ионизации наиболее энергетически выгодно образование мономерного иона с молекулой воды и димера хлорацетофенона. В работе с целью установления строения ионов также приведена сравнительная оценка спектров ионной подвижности в области отрицательной и положительной ионизации хлорацетофенона, ацетофенона и бромацетофенона. В области отрицательной ионизации наблюдается один пик для галогенсодержащих соединений – подвижности пиков хлорацетофенона и бромацетофенона, которые соответствуют хлорид-иону ($K_0 = 2,650 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$) и бромид-иону ($K_0 = 2,484 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$) соответственно.

В области положительной ионизации для ацетофенона наблюдается 3 пика ($1,776$, $1,578$ и $1,300 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$), которые по подвижности соответствуют пикам хлорацетофенона, что позволило сделать предположение о присутствии в пробе примеси ацетофенона. Для бромацетофенона идентифицированы пики $1,776$, $1,300 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, связанные с ацетофеноном, и пики $1,596$ и $1,397 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, которые относятся к протонированным бромпроизводным формам ионов. Сигнал ацетофенона с подвижностью $K_0 = 1,300 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ по предположению автора является ионом тримера ацетофенона.

Анализ ионограмм всех изученных хлорсодержащих соединений позволил установить, что пик $K_0 = 2,650 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ соответствует сигналу хлорид-иона.

Минимальный предел обнаружения для хлорацетофенона составляет $24,5 \text{ мг/м}^3$.

На спектрах насыщенных паров бромциана в области отрицательной ионизации автором идентифицированы два сигнала ($K_0 = 2,475 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ и $K_0 = 2,165 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$), из которых для идентификации соединения рекомендовано использовать первый, т.к. амплитуда второго незначительна. Согласно расчетам, основной пик на спектрах соответствует бромид-иону.

Минимальный предел обнаружения соединения составляет 2 мг/м^3 .

При исследовании бромметана выявлено, что при увеличении концентрации образца в области отрицательной ионизации наблюдается рост амплитуды сигнала с подвижностью $K_0 = 1,900 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ и снижение амплитуды сигнала с подвижностью $K_0 = 2,448 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$. Этот факт связан с тем, что первый сигнал относится к димерной форме иона, а второй – к мономерной форме иона. Сравнение спектров брома, бромметана, бромэтана и бромциана показало, что сигнал $K_0 = 1,900 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ является общим для брома, бромметана и бромэтана. Также под действием коронного разряда может происходить образование бром-радикала и метил-радикала с их последующей ионизацией.

По итогам исследований с аварийно химически опасными веществами можно сделать заключение, что все соединения (за исключением акрилонитрила) показали хорошую сходимость сигналов ионной подвижности и могут быть внесены в базу данных для их аналитического контроля. Для акрилонитрила предлагается выбрать значение ионной подвижности равное $1,852 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ с расширенным диапазоном допуска до $1,5 \%$, а также необходимо проведения дополнительных исследований другими физико-химическими методами. Были оценены минимальные пределы обнаружения и установлены рабочие диапазоны концентраций, исследуемых аварийно химически опасных веществ. Однако, для хлорацетона и трис(2-хлорэтил)аминa сигналы в области значений легких ионов изменяется не пропорционально изменению концентрации, что приводит к росту погрешности расчета предела обнаружения.

Для большинства исследованных соединений возможно обнаружение на уровне ПДК рабочей зоны.

Заканчивается диссертационная работа **заключением, списком литературы** и приложениями.

В заключении хотелось бы отметить, что **Александровой Дарьей Алексеевной** выполнен большой объем исследований, в работе были использованы как инструментальные методики, так и теоретические подходы. Положительными моментами работы является то, что полученные результаты имеют практическое значение и расширяют возможности спектрометров ионной подвижности ИДД «Кербер-Т» и ГАС «Сегмент». Следует отметить, что каждая глава завершается самостоятельным выводом, а вся диссертационная работа – общим итоговым аргументированным заключением.

Автореферат и публикации автора по содержанию соответствует диссертации и содержат все основные положения и выводы.

5. Подтверждение опубликования основных результатов диссертационной работы в научных изданиях

По результатам исследований опубликовано 27 научных работ, в том числе 8 статей в журналах, индексируемых в международных базах данных Scopus, Chemical Abstracts и Springer. Получено 1 свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ. Результаты научного исследования подтверждены участием на научных мероприятиях всероссийского и международного уровня: опубликовано 18 работ в материалах всероссийских и международных конференций.

6. Замечания по диссертационной работе

Принципиальных замечаний по работе нет. В тоже время, работа не лишена отдельных недостатков:

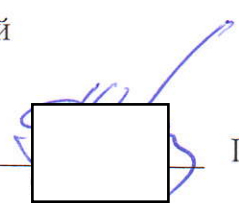
1. С какой целью была разработана методика регистрации, математической обработки спектров, и определения характеристических значений ионной подвижности при работе ИДД «Кербер-Т» и ГАС «Сегмент», если для этих проборов есть свое программное обеспечение? Отметим, что требования к программному обеспечению для средств измерений строго регламентируются нормативными документами и направлены на обеспечение единства измерений, защиту программного обеспечения и измерительной информации от изменений, идентификацию программного обеспечения и оценку влияния на метрологические характеристики оборудования.
2. Так как ионизация происходит в среде атмосферного воздуха, то примеси (не основные компоненты), присутствующие в нем, могут влиять на процесс деструкции исследуемых сложных органических соединений конечный результат измерений. Как вариативность состава воздуха учитывается в случае проведения измерений не в лабораторных условиях, когда наблюдается относительно постоянный состав газовой фазы, а в реальных условиях?
3. При исследованиях имидазола и N-метилимидазола в спектрах ионной подвижности наблюдается сигнал в области $2,1 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$. Как это скажется на процедуру проведения измерений, в случае если оба соединения будут в анализируемой пробе?
4. Автором работы не указан нижний предел обнаружения для акрилонитрила.
5. В диссертационной работе на стр. 98 указано, что для хлорсодержащих соединений, сигнал в области отрицательной ионизации (ионная подвижность для хлорацетона - $K_0 = 2,699 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$) сильно зависит от внешних факторов: температуры, влажности и атмосферного давления. Каким образом это было установлено? И почему приведены рекомендации для всех хлорсодержащих соединений, если исследования проводились лишь с хлорацетоном?

Заключение по диссертации

Диссертационная работа Александровой Дарьи Алексеевны «Спектрометрия ионной подвижности азотсодержащих гетероциклических соединений и аварийно химически опасных веществ» является завершенной научно-квалификационной работой, в которой изложены научно обоснованные решения, имеющие существенное значение в области современной аналитической химии, в частности совершенствования методологических подходов для спектрометрии ионной подвижности, а также расширению базы детектируемых соединений для спектрометров ионной подвижности.

С учетом отмеченной актуальности, научной новизны, теоретической и практической значимости диссертация Александровой Дарьи Алексеевны является выполненной на высоком уровне работой и полностью отвечает требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденного приказом и.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева от 14.09.2023 г. № 103 ОД, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2 Аналитическая химия.

Официальный оппонент
доктор химических наук, доцент,
проректор по науке и инновациям
федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего
образования «Ивановский государственный
химико-технологический университет»


Гущин Андрей Андреевич

19.11.2025 г.

Контактные данные:

Телефон: +7 (4932) 32-92-41

e-mail: gushchin@isuct.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:

1.5.15. Экология

Адрес места работы:

153000, Россия, г. Иваново, ул. Шереметевский, д. 7

Телефон: +7 (4932) 32-92-41

e-mail: gushchin@isuct.ru

Подпись сотрудника А.А. Гущина удостоверяю:

Секретарь Ученого Совета ИГХТУ

А.А. Хомякова

