

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Александровой Дарьи Алексеевны
«Спектрометрия ионной подвижности азотсодержащих
гетероциклических соединений и аварийно химически опасных веществ»,
представленную на соискание учёной степени кандидата химических
наук по специальности: 1.4.2 – Аналитическая химия

Актуальность темы. Одним из перспективных направлений современной аналитической химии является спектрометрия ионной подвижности. Данный метод анализа обладает рядом важных преимуществ, включая существенно более высокую скорость определения состава проб, что позволяет значительно сократить время получения результатов. Перспективным и широко распространенным направлением является детектирование взрывчатых, боевых отравляющих, аварийно химически опасных веществ (АХОВ). Экспресс-анализ азотсодержащих гетероциклических соединений (азолов) становится важным в связи с распространением синтетических наркотических веществ, в основе структуры которых присутствует фрагмент ароматического или гетероароматического ряда и характерные функциональные группы.

Степень разработанности темы. Проблема исследования спектров ионной подвижности химических соединений нашла свое отражение в ряде работ отечественных и зарубежных авторов. Затрагиваются вопросы повышения селективности и чувствительности путем усовершенствования конструкции спектрометров ионной подвижности, проводятся исследования соединений для досмотрового контроля, промышленного анализа, технологического контроля и экологического мониторинга. При этом недостаточное внимание уделялось проблеме установления закономерностей между характером спектров ионной подвижности выбранных объектов исследования со строением и свойствами веществ. Основное внимание исследователей было направлено на определение характеристических сигналов отдельных веществ. Детальный анализ спектров ионной подвижности веществ, сходных по строению, и соотнесение полученных сигналов со структурами ионов для выбранных в настоящей работе объектов не проводился.

Цель работы. Установление закономерностей между характером спектров ионной подвижности и строением исследуемых азотсодержащих гетероциклических соединений и аварийно химически опасных веществ для их оперативного обнаружения.

Задачи работы.

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.

Научная новизна диссертационной работы:

1. На основе характеристик спектров выявлены интервалы ионной подвижности моноциклических азотсодержащих соединений и ряда аварийно химически опасных веществ, позволяющие оценить наличие в структуре молекул сходных функциональных фрагментов. Для большинства выбранных соединений подобные данные до этой работы отсутствовали.

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

3. 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. Разработаны методы отбора проб в зависимости от физико-химических свойств исследуемых соединений, которые значительно повышают эффективность обнаружения соединений с помощью спектрометров ионной подвижности.

Полученные характеристические значения ионной подвижности азотсодержащих гетероциклических соединений и аварийно химически опасных веществ внесены в базу данных спектрометра ионной подвижности «ИДД КЕРБЕР-Т» (ИДД «Кербер-Т») и газосигнализатора автоматического стационарного «Сегмент» (ГАС «Сегмент») производства ГК «Южполиметалл-Холдинг», которые используются в МВД, ФСБ и ФТС России (подтверждено актами практического использования результатов диссертационной работы ООО «Модус» и ФГБОУ ВО «РХТУ им. Д.И. Менделеева»). Применение данного оборудования способствует импортозамещению сложного аналитического оборудования. Установлены

рабочие диапазоны концентраций и оценены пределы обнаружения аварийно химически опасных веществ.

Разработанные методы детектирования и анализа спектров ионной подвижности аварийно химически опасных веществ использованы при проектировании комплекса неразрушающего экспресс-контроля почтовых отправок «Сегмент-Пост» для выявления вложений потенциально опасных для жизни и здоровья получателя корреспонденции в рамках программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030».

Рекомендации по практическому использованию результатов. Результаты диссертационной работы рекомендуется использовать при формировании национальных баз данных спектров подвижности, при разработке перспективных методов анализа контролируемых веществ на основе спектрометрии ионной подвижности и гибридных методов на ее основе, при подготовке методических рекомендаций по применению дрейфовых спектрометров ионной подвижности.

Объем и структура диссертации.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений и списка литературы, включающего 178 наименований. Общий объем работы 171 страница, включая 60 рисунков, 45 таблиц и 32 приложения.

Во введении обоснована актуальность работы, определены цели и задачи исследований, рассмотрена новизна, описана теоретическая и практическая значимость. Представлен краткий обзор структуры диссертации и личный вклад автора.

Первая глава носит обзорный характер. В ней обобщена информация о современных представлениях, и выполнен обзор экспресс-метода анализа химических соединений – спектрометрии ионной подвижности, основанной на ионизации молекул при атмосферном давлении. Вторая часть главы посвящена описанию особенностей химического строения азотсодержащих гетероциклических соединений. Приведено обоснование выбора объектов исследования согласно их строению, физико-химическим свойствам и широте применения, в частности, анализ гетероциклических соединений методом спектрометрии ионной подвижности обеспечивает расширение возможностей обнаружения прекурсоров наркотических средств и психотропных веществ. В третьей части главы рассмотрены особенности строения исследуемых аварийно химически опасных веществ и результаты их анализа методом спектрометрии ионной подвижности, опубликованные предыдущими исследователями. В четвертой части главы представлен метод функционала плотности B3LYP для расчета энтальпий образования ионов.

Во второй главе изложены методические основы исследования спектров ионной подвижности. Определены методы регистрации, математической обработки спектров и выделения характеристических значений ионной подвижности соединений в результате проделанной работы. Представлено описание разработанного программного обеспечения для

вычитания фоновых сигналов спектра и построения спектров ионной подвижности. Приведены методы пробоподготовки в зависимости от физико-химических свойств соединений.

Третья глава посвящена анализу спектров ионной подвижности азотсодержащих гетероциклических соединений.

Определен интервал характеристических сигналов подвижностью $K_0 = 1,970 - 2,100 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ для группы сходных по строению азотсодержащих гетероциклических соединений в интервале значений молекулярной массы от 60 до 100 а.е.м.

Рассчитаны энтальпии образования структур возможных мономерных и димерных ионов, образующихся при ионизации коронным разрядом при атмосферном давлении. На основании расчетов энтальпий с помощью программного обеспечения ORCA 5.0.4. показано преимущественное образование ионов в виде гидратов для всех азотсодержащих гетероциклических соединений.

В четвертой главе приведены результаты исследований и анализ спектров ионной подвижности аварийно химически опасных веществ: сероуглерода, метилмеркаптана, хлорацетофенона, хлорацетона, трис(2-хлорэтил)амин, бромциана, бромметана, акрилонитрила.

Установлено, что в ионограммах всех исследованных серосодержащих соединений присутствуют сигналы с ионной подвижностью $K_0 = 2,150$ и $K_0 = 2,064 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, в том числе в спектре образцового диоксида серы концентрацией $C = 9,3 \text{ мг/м}^3$.

Показано, что во всех исследованных хлорсодержащих соединениях присутствует сигнал с ионной подвижностью $K_0 = 2,650 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$. Установлено его соответствие сигналу хлорид-иона, образующегося при ионизации ковалентной полярной связи $\text{C} - \text{Cl}$. Дополнительно для трис(2-хлорэтил)амин и хлорацетофенона определены индивидуальные сигналы в области положительной ионизации, необходимые для идентификации их как индивидуальных веществ.

При сравнении спектров бромсодержащих соединений показано, что пики в области отрицательной ионизации подвижностью $K_0 = 2,448 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ и $K_0 = 1,900 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ являются для них общими и характеристическими (рисунок 8). Сигнал подвижностью $K_0 = 2,448 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ отнесен к сигналу бромид-иона, а сигнал подвижностью $K_0 = 1,900 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ – к сигналу ионизированного молекулярного брома.

В заключении представлены основные результаты, полученные в работе.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 27 научных работ, в том числе 8 статей в журналах, индексируемых в международных базах данных Scopus, Chemical Abstracts и Springer. Результаты научного исследования подтверждены участием на научных мероприятиях всероссийского и международного уровня: опубликовано 18 работ в

материалах всероссийских и международных конференций. Получено 1 свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ.

Достоверность полученных данных и обоснованность научных положений и выводов обусловлена использованием современных физико-химических методов анализа (спектрометрия ионной подвижности, ЯМР-спектроскопия), использованием современных методов термодинамических расчетов, апробацией результатов на профильных конференциях и публикациями в рецензируемых журналах.

Основные результаты и выводы диссертации полностью соответствуют поставленным задачам и подтверждены экспериментальными данными и результатами расчетов.

Диссертация написана в простом и понятном для читателя стиле с корректным использованием научных и технических терминов. Все составляющие рукописи – текст, таблицы, рисунки выполнены в виде самостоятельных завершенных объектов, которые могут быть прочтены независимо друг от друга.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации, оформление автореферата соответствует требованиям и стандартам. Несмотря на несомненные достоинства работы, существует ряд **замечаний и вопросов**:

1. В тексте диссертации встречаются не устоявшиеся и жаргонные выражения, например, «времяпролетная спектрометрия ионной подвижности» вместо «дрейфовая спектрометрия ионной подвижности», «дизайнерские наркотики» вместо «психоактивные вещества с видоизмененной химической формулой».
2. Терминологически некорректно утверждение об определении характерных значений ионной подвижности исследуемых соединений, в спектрометрии ионной подвижности мы получаем информацию о значениях подвижности ионов, формируемых исследуемыми соединениями, одно соединение может формировать несколько отличающихся по подвижности ионов (например мономер и димер, могут формироваться мономеры с различными присоединенными заряженными функциональными группами).
3. В предложении «В прибор, разработанный Институтом аналитического приборостроения РАН, была интегрирована сетка, обеспечивающая дополнительную селекцию ионов [72-77]» ссылки не имеют отношения к работам Института аналитического приборостроения РАН.
4. Утверждение, «метод времяпролетной спектрометрии – единственный метод СИП, который обеспечивает прямое измерение поперечного сечения столкновений на основе подвижности иона» не вполне корректно. Улавливающая спектрометрия ионной подвижности, где разделение ионов осуществляется на основе достижения баланса между потоком ионов и противоположно направленной по отношению к потоку осевой компоненте электрического поля, также делает возможным определение транспортного сечения столкновений.

5. Фраза «Второй затвор расположен перед детектором для экранирования от индуктивных эффектов, возникающих вследствие взаимодействия входящего ионного облака с детекторной системой.» (стр. 16 последнее предложение) некорректна, для решения указанной проблемы устанавливается апертурная сетка, о чем совершенно справедливо говорится в следующем абзаце. Второй ионный затвор как правило используют при соединении спектрометра ионной подвижности с медленными сканирующими анализаторами, например, квадрупольным масс-спектрометром.

6. Допустимость указания точности определения приведенной подвижности в третьем знаке после запятой, полученной в результате постановки физического эксперимента (пп.3.4, 3.5, 3.6, 3.7, 3.8), без приведения соответствующей погрешности измерений вызывает сомнения.

7. В тексте диссертации встречаются опечатки в форме отсутствующих пробелов, лишних запятых, например, последний абзац стр. 10, неправильное указание терминов, например, «методов масс-спектрометрии (IMS)» (первая строка стр. 11 – из контекста понятно, что речь идет о спектрометрии ионной подвижности), «отправления» вместо «отравления» (стр. 46 абзац 1). Также встречаются несогласованные предложения, например, второе предложение 1 абзаца на стр.11. Встречаются стилистически некорректные предложения, например, предложение 1 абзаца 3 стр. 14.

Приведенные замечания носят рекомендательный характер и на значимость диссертационной работы в целом влияния не оказывают.

Соответствие диссертации предъявленным требованиям

Представленная к защите диссертация является завершённой научно-квалификационной работой и соответствует паспорту специальности 1.4.2. Аналитическая химия в части:

п. 2 «Методы химического анализа (химические, физико-химические, атомная и молекулярная спектроскопия, хроматография, рентгеновская спектроскопия, масс-спектрометрия, ядерно-физические методы и др)»,

п. 3 «Аналитические приборы»,

п. 4 «Методическое обеспечение химического анализа»,

п. 5 «Математическое обеспечение химического анализа»,

п. 6. «Метрологическое обеспечение химического анализа».

Заклучение по работе. Диссертация Александровой Дарьи Алексеевны представляет собой комплексное исследование, в котором объединены экспериментальное исследование, термодинамическое обоснование процессов ионизации и разработка методик. Работа раскрывает механизм формирования ионов под действием коронного разряда при атмосферном давлении. Итоговые результаты дают основу для дальнейшей оптимизации процесса детектирования азолов и аварийно химически опасных веществ.

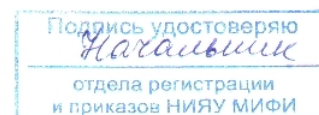
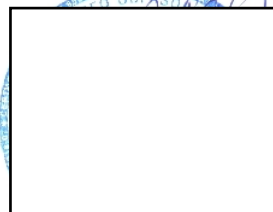
Диссертационная работа Александровой Дарьи Алексеевны «Спектрометрия ионной подвижности азотсодержащих гетероциклических соединений и аварийно химически опасных веществ» соответствует требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении 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», а автор диссертации, Александрова Дарья Алексеевна, заслуживает присуждения искомой учёной степени кандидата химических наук по научной специальности: 1.4.2 – Аналитическая химия.

Профессор кафедры
«Молекулярная физика» (№10)
Института лазерных и плазменных технологий
федерального государственного
автономного образовательного учреждения
высшего образования «Национальный исследовательский
ядерный университет «МИФИ», д.ф.-м.н.



Сысоев Алексей Александрович

11.11.2025



В.М. Сашоротов

Адрес: 115409, г. Москва, Каширское шоссе, д. 31
Телефон: +7-495-788-56-99, доб. 9693
e-mail: AASysoyev@mephi.ru