

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
Терентьева Андрея Геннадьевича «Новые возможности метода масс-спектрометрии отрицательных ионов с резонансным захватом электронов для структурно-аналитических исследований органических соединений»,
представленную на соискание учёной степени доктора химических наук
по специальности 1.4.2 – Аналитическая химия

На рассмотрение представлена диссертация и автореферат. Диссертация в своем содержании включает: введение, шесть глав, заключение, список сокращений и список цитируемой литературы (273 источника), а также приложение, где приведены масс-спектры отрицательных ионов, исследованных в работе соединений (108 записей). Список публикаций автора включает

18 статей, опубликованных в российских и международных базах данных, более 20 тезисов докладов, 10 патентов и авторских свидетельств. Диссертация изложена на 214 страницах, включает 80 рисунков и 14 таблиц.

Актуальность темы диссертации

Аналитическое сопровождение научных исследований в настоящее время непреложная часть достоверности получаемых результатов. Существующая широкая линейка современных аналитических приборов не исключает актуальности в поиске и развитии новых аналитических методов. Этому способствует огромная область стоящих перед аналитиками задач: от экологического мониторинга до обнаружения маркеров опасных болезней на ранних стадиях их развития. Масс-спектрометрия является несомненным лидером среди физико-химических методов анализа, но даже она в ряде случаев не способна дать достоверный результат без привлечения дополнительного оборудования, что влечет наличие большего количества приборов, дополнительных трудозатрат.

Поэтому расширение возможностей существующих квадрупольных масс-спектрометров, исследования и адаптация их под уже известные, но по ряду причин мало применяемые методы анализа, определяет **актуальность** темы докторской диссертационной работы А. Г. Терентьева, посвящённой изучению возможностей метода масс-спектрометрии отрицательных ионов резонансного захвата электронов, поиску и проверке его преимуществ, разработке способов идентификации с его использованием при работе квадрупольном масс-спектрометре.

Структура и содержание диссертации

Во введении обоснована актуальность темы; сформулированы цель, задачи исследования, указаны научная новизна, теоретическая и практическая значимость, методология, положения, выносимые на защиту; приведены сведения о публикациях и докладах автора по диссертации; отражен личный вклад автора.

В первой главе (литературный обзор) автором рассмотрены: методы ионизации веществ, применяемые в масс-спектрометрии, кратка история возникновения метода масс-спектрометрии отрицательных ионов резонансного захвата электронов и задачи, которые он, метод, позволяет решать. Рассмотрены приборы, применяемые для реализации данного метода. Особое внимание уделено достоинствам метода, которые не раз фигурируют в обзорах данного метода, но не нашедших широкого применения. Сформулированы общие задачи исследования.

Во второй главе проводится адаптация серийного квадрупольного масс-спектрометра для работы методом МС ОИ РЗЭ. Представлено описание полезной модели, предназначенной для сохранения работоспособности катода при ионизации электронами низких энергий. Показаны экспериментальные данные по калибровке энергий ионизирующих электронов с помощью калибровочного вещества – бензола. Доказана резонансная природа регистрируемых отрицательных ионов исследованием изомеров хлорфенола и сравнением данных, полученных магнитно-секторном масс-спектрометре.

В третьей главе представлены данные по исследованию фрагментации молекулярных ОИ различных классов органических соединений: дитиодигликолей, моно-, диалкилзамещенных хлорфосфатов, триалкилфосфатов, галогенсодержащих фосфонатов, тетраалкилпирофосфатов, нитроароматических веществ, нитроэфиров, некоторых бициклопентанов и других веществ. Установлены направления фрагментации и характерные ионы для отдельных исследованных классов органических соединений, определены энергии резонансов.

В четвертой главе автором рассмотрены важные для любого аналитического метода характеристики: воспроизводимость данных и чувствительность. Кроме того, в данной главе проводится сравнение экспериментальных данных с результатами квантово-химических расчетов, и показана их высокая сходимость данных; представлен разработанный автором алгоритм прогнозирования масс-спектров отрицательных ионов некоторых

классов фосфорсодержащих органических веществ, показана его высокая эффективность.

В пятой главе автором представлены данные о характеристиках разработанного устройства для работы с электронами низких энергий методом МС ОИ РЗЭ на квадрупольном масс-спектрометре и результатах его испытаний. Также в главе представлены данные, подтверждающие хорошую межприборную воспроизводимость МС ОИ РЗЭ, полученных на квадрупольных масс-спектрометрах различных производителей.

В шестой главе рассматриваются практические возможности и достоинства метода МС ОИ РЗЭ при идентификации органических соединений. Описаны созданные автором способы: идентификации V-газов; установления количества атомов углерода в O-алкильных радикалах; идентификации органических соединений по данным трех методов (газовой хроматографии, масс-спектрометрии положительных и отрицательных ионов); и другие возможности метода МС ОИ РЗЭ. На мой взгляд, это наиболее интересная глава представленной диссертации.

В приложении диссертационной работы представлены в табличной форме масс-спектры отрицательных ионов исследованных в работе веществ.

Научная новизна работы представлена следующими пунктами:

1. Разработан способ регистрации двумерных масс-спектров ОИ, полученных резонансным присоединением электронов, на квадрупольных масс-спектрометрах, охватывающий все резонансные области исследуемых веществ, для получения новой аналитической информации о структуре соединений при проведении анализа сложных многокомпонентных смесей.

2. Представлено описание процессов фрагментации молекулярных отрицательных ионов, полученных на квадрупольном масс-спектрометре при резонансном захвате электронов низких энергий, следующих классов соединений: фосфатов, фосфонатов, пирофосфатов, тиодигликолей, хлорфенолов, нитротолуолов, нитроэфиров и отдельных соединений других классов (более 100 веществ).

3. Разработан алгоритм прогнозирования МС ОИ некоторых классов фосфорсодержащих органических соединений и показана его высокая эффективность.

4. Сочетанием методов МС ЭИ ПИ и МС ОИ РЗЭ разработан способ идентификации: V-газов (наиболее токсичного класса боевых отравляющих веществ, относящихся к полувolatile органическим соединениям), реализованный на одном приборе – хроматомасс-спектрометрическом комплексе.

5. На основе комплементарного применения методов МС ОИ РЗЭ и МС ЭИ ПИ решена задача определения числа углеродных атомов в каждой О-алкильной цепи в молекулах полиэфиров фосфорных кислот.

Теоретическая значимость результатов

Полученные в работе данные об образовании и фрагментации отрицательных ионов при резонансном захвате электронов могут быть полезны для развития теоретических представлений в области термохимии ионов в газовой фазе, химической физики, физической химии, квантовой химии, химической кинетики, что позволяет рекомендовать целесообразность использования данного метода в практику работы аналитических лабораторий для идентификации органических соединений. Показано, что совместное использование методов МС ЭИ ПИ и МС ОИ РЗЭ значительно повышает эффективность и достоверность идентификации.

Практическая значимость работы:

1. Разработан и реализован на серийном масс-спектрометре способ резонансного захвата электронов веществ, позволяющий проводить эффективную генерацию отрицательных ионов в режиме МС ОИ РЗЭ с охватом всех резонансных областей электронного захвата исследуемого соединения. На основе этого способа разработано устройство питания катода масс-спектрометра переменным током для периодической вариации энергии эмитируемых электронов, которое дает возможность записи масс-спектров ОИ за короткое время одновременно во всех резонансных областях и получения таким образом максимальной аналитической информации. Использование устройства может быть положено в основу общей методики обнаружения и серийного анализа органических соединений.

2. Показано, что аналитическая информация, получаемая методом МС ОИ РЗЭ, кардинально отличается от данных, полученных другими аналитическими масс-спектральными методами, и при комплексном их использовании расширяет возможности и повышает надежность идентификации.

3. Создана база данных экспериментальных масс-спектров отрицательных ионов органических веществ, содержащая более 100 записей.

4. С помощью разработанного с участием автора алгоритма прогнозирования МС ОИ соединений из четырех классов (гомологов зарина, V-газов, а также хлорфосфатов) создана база данных масс-спектров ОИ этих веществ.

5. Разработан способ идентификации органических соединений при совместном применении данных газовой хроматографии, масс-спектрометрии положительных ионов электронной ионизации и МС ОИ РЗЭ.

6. Создан способ идентификации V-газов.

7. Разработан способ определения числа углеродных атомов в каждой O-алкильной цепи в молекулах полиэфиров фосфорных кислот: $(XP(O)(OR)(OR'))$, $P(O)(OR)(OR')(OR'')$, где $X = Cl$; R, R', R'' – алкильные радикалы; а также в молекулах тетраалкилпирофосфатов.

8. На основании проведенных исследований разработано, создано и апробировано устройство по сохранению работоспособности источника электронов (катода) масс-спектрометра, позволяющее значительно продлить ресурс катода при работе в режиме генерации и регистрации отрицательных ионов, полученных при малых энергиях захватываемых электронов.

Достоверность полученных результатов

Достоверность результатов исследований подтверждена

– соответствием полученных результатов и выполненных расчетов исследованиям, проводимым в других организациях;

– использованием современного, верифицированного, поверенного оборудования; большим объемом экспериментальных данных, положенных в основу выявленных закономерностей фрагментации, данными статистической обработки и хорошей воспроизводимостью результатов экспериментов, соответствием экспериментальных данных теоретическим положениям метода МС ОИ РЗЭ.

Соответствие автореферата основным положениям диссертации

Автореферат отражает в полном объеме содержание диссертационной работы.

Публикации основных результатов диссертации и апробация

Материалы диссертационной работы опубликованы в 18 статьях в российских и зарубежных рецензируемых изданиях, входящих в перечень ВАК и международные базы цитирования Web of Science и Scopus. Полученные результаты нашли отражение в более чем 20 тезисах докладов на многочисленных российских и международных конференциях, прошедших в 2013-2024 годах.

Соответствие диссертации научной специальности

По тематике, научной новизне, методам исследования, полученным результатам и защищаемым положениям диссертация соответствует следующим пунктам паспорта специальности 1.4.2 – «Аналитическая химия»: 2 – «Методы химического анализа» (химические, физико-химические, атомная и

молекулярная спектроскопия, хроматография, рентгеновская спектроскопия, масс-спектрометрия, ядерно-физические методы и др.); 3 – «Аналитические приборы»; 10 – «Анализ органических веществ и материалов».

Вопросы и замечания по диссертационной работе

1. В работе представлено широкое разнообразие исследуемых веществ: от токсичных веществ до взрывчатых и др. Чем обоснован такой выбор?
2. Известно, что при понижении энергии ионизирующих электронов в положительных ионах чувствительность ухудшается. Можно ли провести такую аналогию с методом МС ОИ РЗЭ?
3. На мой взгляд, в литературном обзоре мало уделено внимания теории метода масс-спектрометрии отрицательных ионов резонансного захвата электронов, механизмам образования таких ионов, особенностям их образования.
4. Из текста диссертации непонятно возможно ли образование и регистрация двухзарядных отрицательных ионов?
5. Хотелось бы увидеть в работе сравнение возможностей и характеристик метода МС ОИ РЗЭ и метода химической ионизации с отрицательными ионами?
6. Непонятен выбор диапазона энергий от 0 до 10 эВ в устройстве для работы электронами низких энергий (гл. 5.1), при том, что исследования, проведенные в главе 3, осуществлялись в диапазоне от 0 до 15 эВ?
7. В какой степени выводы о фрагментации могут быть переложены на другие вещества одного и того же класса?
8. В тексте диссертации и автореферата имеют место незначительные опечатки и неудачные выражения.

Заключение

Диссертационная работа А.Г. Терентьева «Новые возможности метода масс-спектрометрии отрицательных ионов с резонансным захватом электронов для структурно-аналитических исследований органических соединений» является законченным квалификационным научным исследованием. Отмеченные замечания имеют незначительный характер и не оказывают влияния на значимость и научно-практическую важность полученных результатов.

Диссертационная работа «Новые возможности метода масс-спектрометрии отрицательных ионов с резонансным захватом электронов для структурно-аналитических исследований органических соединений» **соответствует** критериям, установленным Положением 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 соискатель Терентьев Андрей Геннадьевич, без всякого сомнения, заслуживает присуждения учёной степени доктора химических наук по специальности 1.4.2. «Аналитическая химия».

20.02.2026

Официальный оппонент

доктор химических наук, чл.-корр. РАН


директор института, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук,

адрес: 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4
тел. +7 (800) 410 00 16, e-mail: dir@phyche.ac.ru


А.К. Буряк

Подпись А.К. Буряка удостоверяю:
Секретарь Ученого совета Института
к.х.н.




И.Г. Варшавская