

## 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, включающая в себя 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 (18 статей, более 20 тезисов докладов, 10 патентов и авторских свидетельств, в которых опубликованы основные результаты диссертации. Весь материал изложен на 214 страницах, включающих 80 рисунков и 14 таблиц.

#### **Актуальность темы диссертации**

В настоящее время бурными темпами развивается научная и приборная база аналитических методов, которые пытаются встроиться в практику работы аналитических лабораторий и создать конкуренцию применяемым приборам и используемым на их основе методикам. Усложнение состава исследуемых образцов, как биологические жидкости или экологические пробы требует инструментов, способных детектировать следовые количества веществ в сложных матрицах, получать новую аналитическую информацию, достигать высокой селективности. Несмотря на впечатляющий прогресс различных физико-химических методов анализа лидером среди них является масс-спектрометрия в своем широком многообразии. Наиболее часто применяемый ее вариант – масс-спектрометрия электронной ионизации с регистрацией положительных ионов, несмотря на существенные достоинства, имеет ряд недостатков, для устранения которых приходится применять дополнительные исследования. То есть требует увеличения приборного парка и большего количества аттестованных методик, дополнительных трудозатрат.

Поэтому расширение возможностей существующих масс-спектрометров, исследования и адаптация их под новые (достаточно редкие) 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) рассмотрены: кратко методы ионизации веществ, применяемые в масс-спектрометрии, история возникновения метода масс-спектрометрии отрицательных ионов резонансного захвата электронов и задачи, которые решают с его помощью, применяемое в настоящее время оборудование, указаны достоинства метода, причины, по которым, по мнению автора, метод не нашел широкого практического применения, сформулированы общие задачи исследования. **Вторая глава** посвящена адаптации серийного квадрупольного масс-спектрометра для работы методом МС ОИ РЗЭ. Представлено описание полезной модели, созданной для сохранения работоспособности катода при ионизации электронами с низкими энергиями. Представлены результаты калибровки энергий ионизирующих электронов (ЭИЭ) на примере калибровочных вещества бензола. Исследованием отрицательных ионов изомеров хлорфенола доказана резонансная природа их происхождения. **Третья глава** посвящена 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. **В четвертой главе** рассмотрены и проанализированы наиболее важные для любого аналитического метода характеристики: воспроизводимость данных и чувствительность. Там же проведено сравнение экспериментальных данных с результатами проведенных автором квантово-химических расчетов, показана их высокая сходимость. Представлен разработанный автором алгоритм прогнозирования масс-спектров отрицательных ионов некоторых классов фосфорсодержащих органических веществ, показана его высокая эффективность. **Пятая глава** содержит 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.

**Шестая глава** посвящена рассмотрению возможностей практического применения метода МС ОИ РЗЭ для получения дополнительной информации о структурах соединений: различение стереоизомеров, определение молекулярной массы веществ по данным двух методов анализа: МС ОИ РЗЭ и «классической» масс-спектрометрии, а также получение другой аналитической информации. Там же обобщены особенности проведения анализа методом масс-спектрометрии отрицательных ионов при получении аналитических данных на серийном одностадийном масс-спектрометре квадрупольного типа. **В приложении** диссертационной работы представлены в табличной форме масс-спектры отрицательных ионов исследованных в работе веществ.

**Наиболее важными пунктами научной новизны, на мой взгляд являются:**

1. 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).

2. Разработан алгоритм прогнозирования МС ОИ некоторых классов фосфорсодержащих органических соединений и показана его высокая эффективность: при сравнении экспериментального масс-спектра ОИ с базой данных рассчитанных масс-спектров по алгоритмам сравнения Identity и Similarity показатели прямого и обратного поиска находятся в пределах от 750 до 990 единиц.

3. На основе комплементарного применения методов МС ОИ РЗЭ и МС ЭИ ПИ решена задача определения числа углеродных атомов в каждой O-алкильной цепи в молекулах полиэфиров фосфорных кислот:  $(X\text{P}(\text{O})(\text{OR})(\text{OR}'))$ ,  $\text{P}(\text{O})(\text{OR})(\text{OR}')(\text{OR}'')$ , где  $X = \text{Cl}, \text{R}, \text{R}', \text{R}''$  – алкильные радикалы, а также в молекулах тетраалкилпирофосфатов – проблема, не имеющая к настоящему моменту общего решения даже при совместном использовании нескольких спектральных методов (ИК, ЯМР, МС ЭИ ПИ).

Другие пункты научной новизны, представленные в работе, также имеют несомненные признаки научной новизны.

## **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 состоит из восьми пунктов, наиболее значимыми и важными из которых, на мой взгляд, являются:**

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. Экспериментально подтверждены возможности/преимущества метода МС ОИ РЗЭ.

3. 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 без предварительного синтеза этих веществ.

4. Разработаны способы: идентификации органических соединений при совместном применении данных газовой хроматографии, МС ЭИ ПИ и МС ОИ РЗЭ; идентификации V-газов, позволяющий устанавливать в молекулах данных соединений количество атомов углерода O-алкильного радикала и алкильного радикала, связанного с атомом фосфора; определения числа углеродных атомов

в каждой O-алкильной цепи в молекулах полиэфигов фосфорных кислот:  $(XP(O)(OR)(OR'))$ ,  $P(O)(OR)(OR')(OR'')$ , где  $X = Cl$ ; R, R', R'' – алкильные радикалы; а также в молекулах тетраалкилпирофосфатов.

5. 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 результатами экспериментальных исследований, выполненных с применением современных измерительных и аналитических приборов и воспроизводимостью найденных закономерностей.

#### **Соответствие автореферата основным положениям диссертации**

Автореферат полностью отражает содержание представленной на рассмотрение 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. По итогам работы показано, что совместным использованием данных масс-спектрометрии положительных ионов и масс-спектрометрии отрицательных ионов резонансного захвата электронов, возможно эффективное установление пика молекулярного иона, очень важного

- при идентификации соединений. По какой причине ни в целях, ни в задачах работы слово «идентификация» не встречается?
2. По какой причине ранее метод масс-спектрометрии отрицательных ионов резонансного захвата электронов (МС ОИ РЗЭ) не применялся для исследований на квадрупольных масс-спектрометрах?
  3. В чем принципиальное отличие двумерных масс-спектров, полученных МС ОИ РЗЭ (п.1 научной новизны) от масс-спектров отрицательных ионов, получаемых исследователями в г. Уфа?
  4. Возможно ли внедрение разработанного автором алгоритма прогнозирования масс-спектров отрицательных ионов (п. 3 научной новизны) в существующие программы обработки и интерпретирования масс-спектров, например AMDIS? Имеется ли возможность сравнения их эффективности?
  5. Автором не дается объяснение особенностям работы методом МС ОИ РЗЭ и его ограничениям, выявленным при выполнении работы, только констатация фактов, даже без высказывания предположений таких особенностей.
  6. В работе проводится сравнение спрогнозированных масс-спектров отрицательных ионов с реально полученными на квадрупольных приборах. При этом автор ссылается на качественную характеристику таких сравнений – показатели сходства по прямому и обратному поиску, не давая пояснений, что это за показатели.
  7. В п. 5 научной новизны применяется слово «комплементарный». Объясните смысловую нагрузку применяемого слова: это комплексный, комбинированный или какое-то другое толкование?
  8. Известно, что применение метода химической ионизации достаточно сложный процесс, имеющий ряд недостатков, например загрязнение ионного тракта, ионного объема, вследствие чего ухудшается чувствительность прибора. Рассматриваемый в диссертационной работе метод МС ОИ РЗЭ по ионообразованию похож на масс-спектрометрию химической ионизации с регистрацией отрицательных ионов, однако сравнения между данными методами по различным характеристикам не проведено.

### **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 носят частный характер и не влияют 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».

Официальный оппонент


Доктор химических наук, специальность «Аналитическая химия», заместитель председателя Ассоциации специалистов по химико-токсикологическому и судебно-химическому анализу

**адрес:** 195220, г. Санкт-Петербург, пр-кт Науки, д. 17, к. 6, лит. а, помещ. 95н;  
**e-mail:** info@toxlab.ru

24.02.2026

Савчук Сергей Александрович

Подпись д.х.н. С.А. Савчука удостоверяю:

  
Шаборшин Николай Юрьевич,  
председатель Ассоциации специалистов по химико-токсикологическому и судебно-химическому анализу