

ОТЗЫВ

ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Кравцова Дениса Вадимовича

«Разработка методов прямого высокочувствительного анализа газовой фазы на основе времяпролетной масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом»,

представленную на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности: 1.3.2 - Приборы и методы экспериментальной физики

Актуальность темы. Одним из широко применяемых направлений современной аналитической химии является анализ летучих органических (ЛОС) и неорганических соединений (ЛНС). Данный метод необходим в целом ряде областей, включая экологический мониторинг и раннюю диагностику заболеваний. Традиционные методы анализа, такие как газовая хроматография-масс спектрометрия (ГХ-МС) обладают рядом ограничений, такими как: трудоемкость пробоподготовки, необходимость использования дорогостоящего оборудования и длительность проведения анализа. Дешевые и простые мультисенсорные системы не отличаются высокой чувствительностью и могут использоваться только для анализа узкого круга соединений. Поэтому существует растущий запрос на появление методов, обладающих высокой чувствительностью, точностью идентификации, низкой трудоёмкостью, высоким быстродействием, универсальностью и не требующих сложной процедуры пробоподготовки, что и подтверждает актуальность темы представленных исследований.

Цель работы. Разработка приборной и методической базы для определения летучих органических и неорганических соединений с использованием времяпролетной масс-спектрометрии с ионизацией в импульсном тлеющем разряде (ИТР-ВП-МС).

Задачи работы.

1. Исследование особенностей процессов ионизации в импульсном тлеющем разряде (ИТР) и оптимизация полученных данных для модернизации разрядной ячейки.
2. Определение оптимальных условий проведения анализа ЛОС и ЛНС, включающее улучшение параметров ионизации, методов пробоотбора и пробоподготовки.
3. Разработка инструментальных и методических подходов для определения ЛОС в воздухе и газова выделениях человека с использованием ИТР ВП-МС.
4. Разработка инструментальных и методических подходов для анализа высокочистых инертных газов с использованием ИТР-ВП-МС.

Научная новизна диссертационной работы обусловлена разработкой нового метода определения летучих органических и неорганических соединений в воздухе и других газах с использованием ИТР-ВП МС, впервые сформулированными условиями определения летучих органических соединений в воздухе и других газах со степенью фрагментации значительно сниженной относительно электронной ионизации, впервые продемонстрированной возможностью применения комбинированной ионизации (ионизация Пеннинга и электронная ионизация) для анализа высокочистых газов.

Практическая значимость представленной диссертации не вызывает сомнений, поскольку в рамках работы были созданы основы для разработки новых методов анализа летучих органических и неорганических соединений в воздухе и других газах с использованием промышленных масс-спектрометров ЛЮМАС-30 и ЛЮМАС ИТР-301, разработан новый метод анализа инертных газов, обеспечивающий пределы обнаружения примесей на уровне ppbv и ниже, проведена модернизация разрядной ячейки для анализа летучих

органических соединений в воздухе, разработаны новая разрядная ячейка и многоканальная система напуска для анализа высокочистых газов созданный приборный комплекс и рабочие методики были использованы для контроля чистоты высокочистых инертных газов.

Рекомендации по практическому использованию результатов. Результаты диссертационной работы рекомендуется использовать при разработке новых методов анализа летучих органических соединений методом времяпролетной масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом, при разработке методов контроля чистоты инертных газов, при подготовке методических рекомендаций по применению времяпролетных масс-спектрометров с импульсным тлеющим разрядом.

Объем и структура диссертации.

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы и приложения. Работа изложена на 153 страницах и содержит 60 рисунков, 17 таблиц, 27 формул и 104 литературных источника.

Во введении сформулированы цель и задачи исследования, обоснованы актуальность, научная новизна и практическая значимость работы, сформулированы основные научные положения, выносимые на защиту.

Первая глава носит обзорный характер. В ней приводятся литературные данные, касающиеся общей классификации ЛОС, основных методов пробоотбора ЛОС, методов анализа газовой фазы, масс-спектрометрических методов ионизации ЛОС, методов ионизации ЛОС с использованием тлеющего разряда, методов анализа высокочистых газов.

Во второй главе подробно рассматриваются использованные автором методы и подходы к пробоотбору и пробоподготовке. Приведено описание используемых в данной работе масс-спектрометров – Люмас-30 и Люмас ИТР-301, обеспечивающих разрешающую способность составляет 800 и 6000, соответственно, для m/z 208. Подробно описана использованная разрядная

ячейка импульсного тлеющего разряда. Описаны подходы к пробоотбору при анализе проб выдыхаемого воздуха и операционного воздуха, полученного при проведении операции по резекции мочевого пузыря. Приведены статистические подходы, применяемые для оценки пределов обнаружения разрабатываемых методов.

В **третьей главе** подробно рассматривается разработанный метод определения летучих органических соединений в воздухе с использованием времяпролетной масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом. Приводится подробная аргументация выбора плоского медного катода для проведения анализа воздушных смесей. Рассматриваются результаты исследований процессов ионизации ЛОС в воздухе, азоте и аргоне. Представляются результаты сравнения масс-спектров, полученных при ионизации в импульсном тлеющем разряде в воздухе, с данными для электронной ионизации (ЭИ), полученными из базы данных NIST. Экспериментально обосновываются пределы обнаружения для ряда соединений, определенные с использованием критерия 3σ при времени накопления спектров в 10 минут. Описывается модернизация разрядной ячейки для уменьшения эффекта памяти и для дальнейшей комбинации метода с предразделением методом газовой хроматографии. Подробно рассматривается применение разработанного метода для анализа образцов выдыхаемого воздуха. Представляются результаты анализа пробы операционного воздуха, полученного при проведении операции по резекции мочевого пузыря.

В **четвертой главе** приводятся результаты исследований в рамках разработки метода анализа высокочистых газов. Рассматривается использование описанных выше подходов на примере задачи определения соединений легких масс ($m/z \leq 10$ Да). Показывается возможность анализа газовых смесей на основе ксенона. Подробно рассматриваются результаты применения разработанного метода для анализа высокочистого неона. В деталях описывается разработанный автором метод прямого

высококочувствительного анализа гелия марки 6,0 и выше. Представлены относительные стандартные отклонения определений (Sr) и проведена оценка пределов обнаружения.

В разделе **Выводы** представлены основные результаты, полученные в работе.

Публикации. Основные результаты диссертации опубликованы в 3х статьях в журналах, входящих в базы данных Web-of-Science и/или Scopus, одна работа опубликована по смежной тематике. Соискателем проведена обширная апробация результатов исследования на всероссийских и международных научных конференциях.

Достоверность научных достижений обеспечивается корректной постановкой задач, применением современных промышленных масс-спектрометров Люмас-30 и Люмас ИТР-301, многократным проведением экспериментов с воспроизводимыми результатами и применением стандартных образцов состава вещества.

Диссертация написана в хорошо воспринимаемом стиле с корректным использованием научных и технических терминов. 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, ВП-МС вместо ВПМС, «онлайн-методы анализа» вместо «прямые методы анализа», «газ-носитель» и «буферный газ» вместо «дрейфового газа» в случае спектрометрии ионной подвижности, «спектрометр ионной подвижности с дрейфовой трубкой» вместо «дрейфовый спектрометр ионной подвижности», «масса-зарядное отношение» вместо «отношение массы к заряду», «разрешение» вместо «разрешающая способность», и т.д.

2. Заключение о том, что прямые методы анализа газовой фазы на основе спектрометрии ионной подвижности уступают методам на основе газовой хроматографии – масс-спектрометрии (стр 15) является дискуссионным. Правильнее было бы сказать, что они уступают в специфичности анализа.
 3. Терминологически некорректно утверждение о том, что стандартизация источников электронной ионизации и высокая воспроизводимость получаемых масс-спектров, позволяет создавать библиотеки данных. Высокая воспроизводимость получаемых масс-спектров, позволяющая создавать библиотеки данных, обусловлена использованием в разных по конструкции источниках электронной ионизации одинаковой энергии электронов.
 4. На странице 40 говорится о процессах ионизации по механизму АСТ, но нигде не объясняется что это такое. Можно предположить, что автор имеет в виду associative charge transfer, но это не очевидно.
 5. Масс-спектры летучих органических соединений на уровне следовых концентраций в разделах 3.3 и 3.4 приводятся после вычитания фонового спектра. Для лучшего понимания влияния стабильности параметров масс-спектрометра, представляли бы интерес и необработанные спектры, получаемые до вычитания фонового спектра.
 6. В тексте диссертации встречаются неточности и опечатки в форме отсутствующих пробелов, отсутствующих знаков препинания, например, отсутствуют знаки препинания при перечислении положений в подразделе «Научная новизна», нарушены правила пунктуации в заключительном положении подраздела «Практическая значимость», на стр. 11 указано «Всемирной организацией здравоохранения» вместо «Всемирной Организацией здравоохранения». В подразделе «Структура и объем работы» неправильно указано число рисунков (61 вместо 60).
- 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 1.3.2 – Приборы и методы экспериментальной физики в части:

п. 1. «Изучение физических явлений и процессов, которые могут быть использованы для создания принципиально новых приборов и методов экспериментальной физики»,

п. 2. «Разработка новых принципов и методов измерений физических величин, основанных на современных достижениях в различных областях физики и позволяющих существенно увеличить точность, чувствительность и быстродействие измерений»,

п. 3. «Разработка и создание научной аппаратуры и приборов для экспериментальных исследований в различных областях физики»,

п. 4. «Разработка и создание экспериментальных установок для проведения экспериментальных исследований в различных областях физики».

Заключение по работе. Диссертация Кравцова Дениса Вадимовича представляет собой комплексное исследование, в котором разработан новый метод определения летучих органических и неорганических соединений с использованием времяпролетной масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом, выявлены условия, при которых обеспечивается сниженная степень фрагментации летучих органических соединений, выявлена возможность применения комбинированной ионизации для анализа высокочистых газов.

Диссертационная работа Кравцова Дениса Вадимовича «Разработка методов прямого высокочувствительного анализа газовой фазы на основе времяпролетной масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом» соответствует паспорту научной специальности 1.3.2 – Приборы и методы экспериментальной физики и требованиям пп. 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением

правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (в действующей редакции), предъявляемым к работам на соискание ученой степени кандидата наук, а автор диссертации Кравцов Денис Вадимович заслуживает присуждения искомой учёной степени кандидата технических наук по научной специальности: 1.3.2 – Приборы и методы экспериментальной физики.

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., доцент

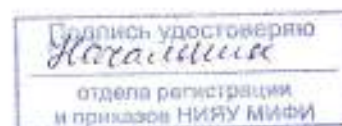


Сысоев Алексей Александрович

Адрес: 115409, г. Москва, Каширское шоссе, д. 31

Телефон: +7-495-788-56-99, доб. 9693

e-mail: AASysoyev@mephi.ru



В. М. Самарин
24.02.2026