

ОТЗЫВ

официального оппонента Сыроева Алексея Александровича
на диссертацию Балакина Александра Алексеевича
на тему «Интерфейсы на основе трековых мембран в масс-спектральных
исследованиях полевого испарения ионов из полярных растворов»,
представленную на соискание ученой степени доктора физико-математических
наук по специальности 1.3.2 – Приборы и методы экспериментальной физики

Актуальность темы

Развитие инструментального обеспечения количественного анализа химического состава веществ всегда являлось исключительно важной проблемой научных исследований фундаментального и прикладного характера, актуальность которой в том числе обусловлена новыми требованиями в области изучения и анализа биологических объектов. Из известных методов масс-спектрометрический анализ обладает рядом достоинств, главные из которых: высокая чувствительность, точность и производительность. Новые подходы и методы масс-спектрометрии для ионизации нелетучих соединений, без разрушения первоначальной структуры ионов, а также изучение фундаментальных аспектов полевого испарения ионов открывают новые возможности повышения чувствительности и точности молекулярного анализа в области органической химии, биохимии, медицины и экологии, разработке и совершенствованию которых, посвящена рецензируемая диссертационная работа Балакина А.А. В связи с этим проблемы, рассматриваемые в диссертационной работе, являются современными и актуальными.

Общая характеристика диссертационной работы

Диссертационная работа состоит из введения, восьми глав и заключения.

Во введении обоснована актуальность темы исследований, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна, практическая и теоретическая значимость работы, изложены методы и методология исследований, представлены научные положения, выносимые на защиту, приведены сведения по степени достоверности и апробации работы.

В первой главе рассмотрены методы ионизации с использованием полевой экстракции ионов из растворов. Определены недостатки существующих подходов, определены и обоснованы задачи исследований. Сформулирована основная задача работы, как развитие метода прямой экстракции ионов из растворов в условиях стабильной границы раздела фаз, изучение полевого

испарения ионов различной природы для оценки возможностей применения метода в аналитических приложениях.

Вторая глава посвящена описанию физических принципов использования мембранного интерфейса на основе трековых мембран для экстракции ионов из растворов. Автором проведен подробный анализ влияния параметров мембраны на поток жидкости в порах и формирование электрического поля на поверхности.

В третьей главе рассмотрены вопросы формирования тока экстрагированных ионов. Описаны экспериментальные методики измерения ионного тока. Определены: распределение ионов по энергии поступательного движения; зависимости величины ионного тока от стимулирующего напряжения и концентрации ионов в растворе.

В четвертой главе автор приводит описание разработанной феноменологической модели работы мембранного интерфейса, которая подтверждается независимыми исследованиями. Эта модель объясняет наличие переходного и стационарного режимов работы, замедленную реакцию тока на изменение экстрагирующего напряжения и концентрацию ионов в жидкости в стационарном режиме, а также уменьшение времени установления тока с увеличением тока.

Пятая глава посвящена исследованию формирования электрического поля у поверхности мембраны. Рассмотрены стационарные и импульсные режимы. Проведено сравнение модели с экспериментальными данными. Показано, что эффективный транспорт ионов в вакуум возможен как в случае электростатического поля, так и в случае импульсных электрических полей.

В шестой главе описаны масс-спектрометрические исследования статического полевого испарения ионов из полярных растворов с применением электромембранного ионного источника и времяпролетного масс-спектрометра типа масс-рефлектор с ортогональным вводом ионов. Экспериментально показано, что извлекаемые из раствора при полевым испарением заряженные частицы представляют собой кластер, состоящий из центрального иона и нескольких молекул растворителя, представляющих часть сольватной оболочки ионов, частично переходящей в газовую фазу. Обнаружено, что состав кластерного иона не зависит от напряжения источника и соотношения растворителей, но зависит от растворяемого вещества. Большое влияние на скорость полевого испарения оказывает локализация заряда на ионе.

Седьмая глава посвящена импульсному полевому испарению ионов из полярных растворов. Преимуществом импульсного подхода является высокая стабильность работы и существенный срок службы мембраны источника ионов,

а также большая вариативность в выборе питающих напряжений источника ионов. Предложена и экспериментально верифицирована концепция переноса экстрагирующего электрода на поверхность полимерной трековой мембраны.

В восьмой главе рассмотрена полевая экстракция ионов из жидкости посредством полимерных трековых мембран с наноразмерными каналами при атмосферном давлении. В данном исследовании использована возможность зарядки с помощью кратковременного разряда поверхности диэлектрической мембраны, позволяющая создать при атмосферном давлении напряженность электрического поля у поверхности жидкости в несколько мегавольт на сантиметр при диаметре каналов мембраны ~ 100 нм. Экспериментально показана перспективность применения атмосферного мембранного интерфейса в гибридных приборах на основе жидкостной хроматографии и масс-спектрометрии, в особенности при анализе биологических молекул.

В заключении подведены итоги диссертационной работы и приведены основные результаты.

В целом проведенные в диссертационной работе исследования демонстрируют большие возможности использования полимерных трековых мембран с каналами наноразмерного диаметра как для изучения фундаментальных аспектов полевого испарения ионов из растворов, так и для решения прикладных задач масс-спектрального анализа растворов в различных областях науки, включая химическую физику, химию, биохимию, биологию, экологию и медицину.

Достоверность полученных автором научных результатов подтверждается качественным и количественным совпадением результатов моделирования с экспериментальными результатами. Полученные в работе результаты прошли апробацию на международных и российских конференциях и семинарах.

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем:

1. Разработаны методики применения трековых мембран в ионных источниках для масс-спектрального анализа растворов.
2. Разработаны методики для изучения особенностей функционирования мембранного интерфейса, включая механизмы создания электрических полей, стимулирующих выход ионов из жидкости, формирование пучков ионов, покидающих жидкость в сильном электрическом поле.
3. Изучены возможности применения мембранного интерфейса высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектральной идентификацией веществ.

В работе представлены следующие научные решения, разработанные в ходе исследований автора:

1. Продемонстрирована возможность применения трековых мембран для осуществления прямого транспорта ионов из полярных растворов в газовую фазу.

2. Показана возможность использования ионных источников с мембранным интерфейсом для анализа растворов масс-спектральными приборами различного типа.

3. Изучены особенности полевого испарения ионов различной природы. Исследована кинетика выхода ионов из каналов мембранного интерфейса.

4. Показана возможность использования интерфейса на основе трековой мембраны для извлечения ионов из полярного раствора в импульсных источниках ионов, что позволяет обеспечить его согласование с времяпролетными масс-спектрометрами.

5. Продемонстрирована возможность применения мембранного интерфейса для извлечения ионов из полярных растворов в атмосферных условиях, что позволяет использовать для регистрации ионов широкий спектр современных масс-спектрометров.

Автореферат объективно и в полной мере отражает содержание диссертационной работы.

Основные результаты, представленные в данной диссертационной работе, опубликованы в открытой печати в публикациях автора, список которых приведен в автореферате.

Замечания по работе

1. Вместо термина «дрейфовая спектроскопия» корректнее использовать термин «спектрометрия ионной подвижности» (стр. 17), вместо «спектроскопия приращенной подвижности» используется термин «спектрометрия приращения ионной подвижности».

2. Метод матрично-активированной лазерной десорбции ионизации рассматривается в разделе 1.3, посвященном методам экстракции ионов из растворов при атмосферном давлении, к которым этот метод не относится. Также спорным является его отнесение к экстракции ионов из конденсированных сред.

3. В работе не проведено прямое экспериментальное сравнение источника ионов с мембранным интерфейсом из раствора в вакуум и источника ионов при атмосферных условиях с использованием образцов характерных для биомедицинских приложений.

4. Тезис о существенной экономической выгоде использования электромембранного источника с полимерной трековой мембраной по сравнению с источником электрораспыления не представляется достаточно обоснованным без данных о сроке службы мембраны и капилляра.

5. Электромембранный источник ионов безусловно представлял бы большой интерес для прямого ввода и ионизации многокомпонентных проб. Однако в работе эта тема практически не рассматривается.

6. В тексте встречаются несогласованные предложения (стр. 8 строка 4 диссертации и другие места текста).

Отмеченные недостатки не снижают ценности работы.

Диссертация Балакина Александра Алексеевича является законченной научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований решена актуальная научная проблема, имеющая важное значение, соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор – присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.2 – Приборы и методы экспериментальной физики.

Официальный оппонент
профессор Отделения нанотехнологий
в электронике, спинтронике и фотонике
офиса образовательных программ
федерального государственного автономного
образовательного учреждения высшего
образования «Национальный исследовательский
ядерный университет «МИФИ»
доктор физико-математических наук

Сысоев Алексей Александрович

31.05.2023

Почтовый адрес: 115409, г. Москва, Каширское ш., 31, ПИЯУ МИФИ
Телефон: (495) 788-56-99 доб. 9693
e-mail: aasysoyev@mephi.ru, info@mephi.ru



Подпись удостоверяю
Заместитель начальника отдела
документационного обеспечения
ПИЯУ МИФИ

В.М. Самородова