

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

доктора химических наук Гречникова Александра Анатольевича
о диссертационной работе Балакина Александра Алексеевича *"Интерфейсы на основе трековых мембран в масс-спектральных исследованиях полевого испарения ионов из полярных растворов"*, представленной на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.2. –
Приборы и методы экспериментальной физики

Актуальность работы. Успехи в современной масс-спектрометрии органических соединений во многом связаны с разработкой новых методов мягкой ионизации сложных молекул. Особый интерес представляют методы и подходы, позволяющие получать в газовой фазе ионы нелетучих и термолабильных соединений. В диссертационной работе А.А.Балакина развивается принципиально новое направление в генерации в газовой фазе ионов нелетучих веществ, основанное на применении многоканальных интерфейсов типа трековых мембран. Трековые мембраны позволяют осуществлять прямой транспорт ионов из полярных растворов в газовую фазу при воздействии сильных электрических полей и, таким образом, могут использоваться в качестве ионных источников в масс-спектрометрах различного вида. Тема диссертационной работы представляет большой интерес, вызываемый как изучением фундаментальных основ полевого испарения ионов в условиях стабильной поверхности жидкости в сильном электрическом поле, так и практическими аспектами применения разработанных методов и устройств для решения широкого круга актуальных задач аналитической химии, фармацевтики, медицины, экологии и многих других. Поэтому актуальность таких исследований не вызывает сомнений как с теоретической, так и с практической точек зрения.

Характеристика работы. Диссертация А.А.Балакина изложена на 321 странице, состоит из введения, восьми глав, заключения и списка литературы из 255 ссылок. Работа содержит большое количество иллюстрационного материала, что облегчает понимание и анализ полученных результатов и найденных закономерностей.

Глава 1 представляет собой краткий обзор литературы, в котором рассмотрены известные способы стимулированной электрическим полем экстракции ионов из растворов для дальнейшего масс-спектрометрического детектирования. Отдельно рассмотрен подход, связанный с использованием полимерных мембран с наноразмерными каналами, который способен обеспечить стабилизацию поверхности жидкости в сильных электрических полях. Сформулирована основная цель работы, как развитие метода прямого полевого испарения ионов из растворов, основанного на применении полимерных трековых мембран, исследование процессов полевого испарения ионов различной природы и оценка возможностей применения метода в аналитических приложениях.

Главы 2-5 посвящены экспериментальному и теоретическому изучению фундаментальных факторов, которые определяют закономерности выхода ионов из полярных жидкостей, находящихся в каналах трековых мембран. В главе 2 теоретически исследованы основные параметры, влияющие на устойчивость поверхности раствора в каналах мембраны во внешнем электрическом поле: коэффициент поверхностного натяжения жидкости, краевой угол смачивания жидкостью материала мембраны, диаметр каналов, их поверхностная плотность, а также напряженность электрического поля. Определены критерии стабильности поверхности жидкости. Выявлено два механизма формирования электрического поля при работе мембранного интерфейса. Показано, что первый механизм обусловлен эффектом усиления поля на конце канала, заполненного проводящей жидкостью; второй механизм связан с зарядкой поверхности мембраны вторичными ионами, которые образуются при бомбардировке электрода в вакууме первичными ионами, выходящими из жидкости.

В главе 3 представлены экспериментально полученные результаты исследования тока различных ионов, экстрагируемых из растворов в каналах трековой мембраны. В работе использован оригинальный мембранный источник ионов. Найдены зависимости величины ионного тока от концентрации ионов и от приложенного напряжения в различных режимах, проведен анализ ионного пучка с помощью масс-анализатора, исследовано энергетическое распределение ионов.

Сделан важный с практической точки зрения вывод о необходимости использования энергонезависимых масс-анализаторов или дополнительных систем для преобразования ионных пучков.

В главе 4 представлена феноменологическая модель работы мембранного интерфейса, в которой дано аргументированное объяснение экспериментальных результатов, проведен анализ режимов полевого испарения ионов и найдены условия реализации различных режимов.

В главе 5 приведены результаты теоретического моделирования электрического поля, стимулирующего выход ионов из жидкости, заполняющей каналы мембраны. Построена карта распределения напряженности электрического поля по поверхности мембраны и определена связь между экстрагирующим напряжением и напряженностью в зоне экстракции ионов с учетом таких параметров, как толщина мембраны, плотность каналов и их диаметр.

Глава 6-8 посвящены масс-спектрометрическому исследованию полевого испарения ионов и оценке возможностей применения трековых мембран в аналитических приложениях. В главе 6 исследован состав экстрагированных ионов в различных режимах детектирования. Показано, что распределение кластерных ионов по числу молекул растворителя, строение кластерной оболочки и её размер зависят от размера центрального иона, локализации заряда на центральном ионе, а также свойств растворителя. Представляется важным вывод о том, что в сильном электрическом поле, необходимом для эффективной эмиссии ионов из раствора, концентрация ионов полярного растворителя на границе раздела фаз возрастает на несколько порядков по сравнению с их равновесной концентрацией.

Большой интерес вызывают данные, которые приведены в главе 7, посвященной результатам исследования работы мембранного интерфейса в импульсном режиме. Для экстракции ионов, стимулированной наносекундными импульсами напряжения, предложены и изучены модифицированные мембраны с проводящим слоем из золота на вакуумной стороне. Продемонстрирована возможность использования модифицированного мембранного интерфейса для экстракции ионов низковольтными импульсами.

В главе 8 трековые мембраны апробированы для полевой экстракции ионов из растворов при атмосферном давлении. Зарегистрированы масс-спектры пептидов и белков. Рассмотрены особенности использования мембранного интерфейса при атмосферном давлении, обсуждаются возможные механизмы выхода ионов из жидкости и формирования экстрагирующего электрического поля у границы раздела фаз. Оценены перспективы применения мембранного интерфейса в комбинации ВЭЖХ/МС.

Научная новизна проведенных исследований определяется совокупностью полученных результатов о развитии нового метода получения в газовой фазе ионов нелетучих соединений из растворов, в котором стабилизация поверхности жидкости в сильном электрическом поле обеспечивается локализацией раствора в наноразмерных каналах полимерной мембраны. Развитие метода заключается в разработке теоретических моделей экстракции ионов в различных режимах, создании устройств для приборной реализации метода, экспериментальном исследовании возможностей применения метода в аналитических приложениях.

В работе впервые приведены результаты, позволяющие классифицировать ее как решение новой задачи, имеющей существенное значения для масс-спектрометрии органических соединений.

Достоверность полученных результатов обеспечена использованием набора современных методов физико-химического исследования, инструментальной реализацией метода в виде ионного источника, совместимого с современными масс-спектрометрами, внутренней непротиворечивостью экспериментальных результатов с данными теоретических модельных расчетов, адекватным использованием физико-математического описания сложных физико-химических процессов.

Работа прошла хорошую **апробацию**. Результаты исследований и выводы доложены и обсуждены на представительных международных и российских конференциях. По материалам диссертации опубликовано 18 работ, в том числе, 17 статей и 1 патент РФ.

Значимость результатов для науки и практики. Результаты исследований имеют высокое значение как для развития метода полевого испарения ионов из растворов, так и для решения широкого круга актуальных прикладных задач. Автором разработаны теоретические модели полевого испарения ионов, опирающиеся на данные прямых экспериментов, полученные в условиях стабильной границы раздела фаз при заданных параметрах процесса. Создан прототип мембранного ионного источника, отличающийся простотой конструкции и управления, использованием малых объемов анализируемых проб, а также низкими потерями ионов при проведении анализа методами масс-спектрометрии. Продемонстрирована возможность применения мембранного интерфейса для экстракции ионов высокомолекулярных соединений (в том числе, биополимеров) из полярных растворов в атмосферных условиях с последующей их регистрацией масс-спектрометрами с ионизацией при атмосферном давлении.

Полученные в работе результаты могут быть использованы в высших учебных заведениях, научно-исследовательских, медицинских и других учреждениях, использующих масс-спектрометрический анализ органических и биоорганических соединений в своей повседневной деятельности или в создании новых образцов продукции.

Автореферат и публикации в рецензируемых научных изданиях полностью отражают содержание диссертации.

По диссертационной работе есть **замечания и вопросы**.

1. Несмотря на продемонстрированную в работе значимость разрабатываемого метода для анализа вещества, в диссертации отсутствуют некоторые важные аналитические характеристики метода. Какова воспроизводимость результатов определения химических соединений? Каковы минимальные определяемые концентрации?
2. Дискуссионным представляется вывод о том, что «чувствительность определения сложных биоорганических ионов ... не уступала чувствительности масс-спектрального анализа при использовании ионного

источника с электрораспылением» (стр.286). Большинство представленных данных получены при одной (достаточно высокой по стандартам масс-спектрометрии) концентрации. Для корректного сравнения необходимо построить концентрационные зависимости и определить пределы обнаружения при использовании разработанного и стандартного ионных источников.

3. Важным вопросом, особенно для сочетания с ВЭЖХ, является «память прибора». Как влияет на результаты анализа предыдущая проба, которая может оставаться в капиллярах мембраны?

Указанные замечания и вопросы носят частный характер, не затрагивают основных выводов и результатов исследования и не снижают общую высокую **положительную** оценку работы.

Заключение

Диссертационная работа А.А.Балакина "Интерфейсы на основе трековых мембран в масс-спектральных исследованиях полевого испарения ионов из полярных растворов" является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований получены экспериментальные результаты и разработаны теоретические положения, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение в области масс-спектрометрии органических соединений.

По тематике, методам исследования и содержанию диссертационная работа А.А.Балакина соответствует паспорту специальности 1.3.2. – Приборы и методы экспериментальной физики.

По актуальности темы, уровню поставленных и решенных задач, новизне, теоретической и практической значимости полученных научных результатов диссертационная работа полностью соответствует требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям, установленным в п.п. 9-14 "Положения о присуждении ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства РФ от 24

сентября 2013 г. № 842 в ред. Постановления № 335 от 21 апреля 2016 г.

Автор диссертационной работы Балакин Александр Алексеевич заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.2. – Приборы и методы экспериментальной физики.

Официальный оппонент

доктор химических наук по специальности 02.00.02 - Аналитическая химия
главный научный сотрудник, заведующий лабораторией
инструментальных методов и органических реагентов

Федерального государственного бюджетного учреждения науки

Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции

Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского

Российской академии наук

Греchnikov Александр Анатольевич



29.05.2023г.

Почтовый адрес: 119991, г. Москва, ул. Косыгина, д.19.

Телефон: 7(499) 137-4852.

E-mail: grechnikov@geokhi.ru

Подпись рукописи
удостоверяю
Делегированная
Александр Анатольевич
Институт Г.В.
ГЕОХИ РАН

