

## **ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА**

доктора физико-математических наук, профессора, руководителя отдела спектрометрии ООО «Люмекс» Ганеева Александра Ахатовича о диссертационной работе ПОДОЛЬСКОЙ Екатерины Петровны

**«Разработка аналитической системы и методологии химического анализа в формате «лаборатория на мишени» на основе наноструктур, содержащих атомы металлов»,**

представленной на соискание ученой степени доктора технических наук по специальностям 1.3.2. «Приборы и методы экспериментальной физики» и 1.4.2. «Аналитическая химия»

Екатериной Петровной Подольской представлена масштабная и многоплановая работа по разработке новых вариантов использования метода МАЛДИ-МС в формате «лаборатория на мишени», который предполагает интеграцию одного или нескольких этапов пробоподготовки непосредственно на поверхности МАЛДИ мишени. Тем самым сокращается время эксперимента, снижаются затраты на реактивы и уменьшается количество требуемого образца, что имеет огромное значение для исследований в таких областях, как биохимия и биомедицина. Реализованные в данной диссертационной работе подходы к модификации поверхности новыми физико-химическими методами и упрощение пробоподготовки путем использования формата «лаборатория на мишени» позволяют значительно увеличить экспрессность и чувствительность анализа, что делает данное исследование несомненно актуальным.

Неоспоримым достоинством данной работы является разработка двух типов новых сорбентов, пригодных для металл-аффинной хроматографии. Автором была адаптирована установка для электрораспыления в бескапельном режиме для распыления наночастиц с динамическим делением потока распыляемой жидкости и впервые применена для распыления наночастиц. Это позволило качественно модифицировать поверхность МАЛДИ мишени разработанными сорбентами на основе оксидов переходных металлов, полученных золь-гель методом с применением метода ультразвуковой обработки.

В работе впервые для модификации и функционализации поверхности МАЛДИ мишени применены нехарактерные для масс-спектрометрии аналоги структур Ленгмюра-Блоджетт, обладающие металл-аффинными свойствами. Впервые установлено, что применение таких структур увеличивает чувствительность и специфичность МАЛДИ масс-спектрометрии. Предложен оригинальный метод формирования таких структур непосредственно на ячейке МАЛДИ мишени, основанный на самопроизвольном стекании монослоев стеаратов металлов с поверхности водной капли на рабочую поверхность МАЛДИ мишени.

В работе впервые показано, что применение нанодисперсных материалов различной структуры, содержащих атомы металлов, при функционализации поверхности мишени позволяет увеличить удельную поверхность материала и, следовательно, итоговое количество аналита, попадающего под импульс лазера при МАЛДИ МС анализе, а с другой - придать уникальные специфичные свойства поверхности мишени.

Кроме того, получение коллагированных структур из монослоев на поверхности водной капли, содержащей ионы бария, позволило разработать не имеющую аналогов методику, обладающую высокой чувствительностью, определения различных жирных кислот из их смеси в виде монокарбоксилатов бария.

Литературный обзор, подготовленный автором носит фундаментальный характер - в диссертации представлены 667 ссылок на работы, из которых более половины опубликованы за последние 10 лет. Подольской Е.П. сделан критический обзор информации, посвященной формату «лаборатория на мишени», а также методам модификации и функционализации поверхности МАЛДИ мишени структурами, имеющими свойства металл-аффинных сорбентов. Именно это позволило автору обосновать и сформулировать новые подходы при использовании формата «лаборатория на мишени» и определить общую направленность работы, что привело к получению большого объема хорошо сбалансированного экспериментального материала.

Достоверность полученных данных обусловлена использованием большого числа современных методов анализа с применением высокотехнологического оборудования последнего поколения, и тщательной обработкой полученных

экспериментальных данных, что обеспечило высокий уровень проведенных исследований. Подтверждением достоверности результатов работы является их публикация в высокорейтинговых российских и международных журналах, а также апробация работы на многочисленных российских и зарубежных конференциях.

Таким образом, обоснованность и достоверность результатов и полученных выводов не вызывает сомнения.

Полученные Подольской Е.П. результаты имеют принципиальное научное и практическое значение. Исследование процесса электрораспыления нанодисперсных оксидов металлов позволило создавать устойчивые покрытия поверхности мишени для их дальнейшего использования в качестве металлоаффинных сорбентов в формате «лаборатория на мишени». В процессе изучения механизма формирования сорбентов на основе пленок Ленгмюра было установлено, что при переносе технологии Ленгмюра с плоской поверхности водной субфазы на полусферическую на твердой подложке формируются мультимолекулярные структуры аналогичные коллапсированным монослоем Ленгмюра или классическим пленкам Ленгмюра-Блоджетт. Разработаны методы функционализации поверхности МАЛДИ мишени, придающие ей свойства металлоаффинных сорбентов, и методики пробоподготовки в формате «лаборатория на мишени», позволяющие значительно уменьшить количество анализируемого образца, повысить чувствительность и экспрессность анализа. Автором убедительно показана практическая реализация разработанного подхода «лаборатория на мишени» в биомедицинских исследованиях, в том числе при изучении материала живых организмов. Разработанные методики могут быть использованы при разработке новых методов ретроспективной диагностики интоксикаций, для оценки возможности образования реактивных метаболитов кандидатных лекарственных средств, а также при контроле качества продукции в таких отраслях, как пищевое и фармацевтическое производство.

Разработанные методики для специфичной экстракции аддуктов белков крови с применением монослоев Ленгмюра нашли применение в лаборатории молекулярной токсикологии и экспериментальной терапии и лаборатории химико-аналитического контроля и биотестирования, соответственно, ФГУП «НИИ ГПЭЧ»

ФМБА России. Методику анализа жирных кислот успешно применяют в лаборатории раннего эмбриогенеза ФГБНУ «НИИ АГиР им. Д.О. Отта.

Хочу подчеркнуть качество представленного диссидентом текста. Диссертация легко и с интересом читается, практически отсутствуют стилистические и грамматические ошибки. Впрочем, мне не удалось обнаружить и ошибок и недочетов, относящихся к существу работы.

Результаты данного исследования опубликованы в 42 статьях (18 статей в журналах, входящих в базы данных Web of Science или Scopus, и 24 в журналах, рекомендованных ВАК для защиты диссертаций). Получены 2 патента на изобретение. Результаты работы докладывались на многочисленных всероссийских и международных конференциях. Содержание автореферата соответствует основным положениям и выводам диссертации.

С точки зрения значимости полученных результатов в областях приборов и методов экспериментальной физики и аналитической химии можно отметить следующие достижения:

– Публикации полностью отражают результаты работы и опубликованы в журналах с высоким рейтингом, в частности Q1 и Q2.

Представленная работа является систематизированным законченным исследованием. Экспериментальная работа, обработка данных и сделанные выводы заслуживают высокой оценки. Диссертационная работа выполнена на высоком научном уровне и представляет значительный интерес. Изложение материалов диссертации проведено на высоком академическом уровне, полученные результаты описаны понятным языком.

Полученные Подольской Е.П. результаты и использованные методы решения поставленных в работе задач соответствуют специальностям 1.3.2. Приборы и методы экспериментальной физики и 1.4.2. Аналитическая химия. Диссертация Подольской Е.П. полностью удовлетворяет требованиям и критериям, предъявляемым к подобным работам и приведенным в п. 9 Положения ВАК «О порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в редакции № 415 от 18.03.2023), а ее автор, Подольская Екатерина Петровна, заслуживает присуждения

ученой степени доктора технических наук по специальностям 1.3.2. «Приборы и методы экспериментальной физики» и 1.4.2. «Аналитическая химия».

Официальный оппонент:

Доктор физико-математических наук,

профессор,

руководитель отдела спектрометрии ООО «Люмекс»

ГАНЕЕВ Александр Ахатович

13.06.2023

Специальность, по которой официальным оппонентом  
защищена диссертация: 02.00.02 Аналитическая химия

Адрес места работы:

ООО «Люмекс», СПб, Обручевых 1. Литера Б.

Тел.: +7-921-9070801

E-mail: [ganeev@lumex.ru](mailto:ganeev@lumex.ru)

Подпись А. А. Ганеев  
Заверен:  
Руководитель ООО «Люмекс»  
В. Ч. Зинченко