

## О Т З Ы В

официального оппонента на диссертационную работу **КРАВЦОВА Дениса Вадимовича** на тему «Разработка методов прямого высокочувствительного анализа газовой фазы на основе времяпролетной масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.3.2 – «Приборы и методы экспериментальной физики»

Представленная в Диссертационный совет 24.1.029.01 на базе ФГБУН «Институт аналитического приборостроения РАН» диссертационная работа Дениса Вадимовича Кравцова на соискание ученой степени кандидата технических наук полностью соответствует ее названию и посвящена разработке методов прямого высокочувствительного анализа газовой фазы с использованием времяпролетной масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом. Работа в представленном виде *соответствует критериям законченного научного исследования*, результаты которого составили предмет трех статей (из них две – в иностранных журналах, в том числе – *Molecules*, импакт-фактор 4.6), а также представлены (*апробация*) в нескольких сообщениях на конференциях различного уровня.

*Актуальность работы* автор связывает с несколькими моментами, в числе которых особо отмечены необходимость повышения мобильности масс-спектрометрического оборудования и упрощения стадии подготовки проб к анализу. Решение этих проблем должно способствовать совершенствованию систем экологического, промышленного и медицинского мониторинга. Отсюда непосредственно следует *цель работы* – разработка приборной и методической базы для определения летучих органических (ЛОС) и неорганических соединений (ЛНС) с использованием времяпролетной масс-спектрометрии с ионизацией в импульсном тлеющем разряде (ИТР-ВП-МС). Такой метод ионизации был известен ранее, но, тем не менее, заслуживает более детальной характеристики. Обусловленные сформулированной целью *задачи работы* включают:

- Детальное рассмотрение процессов ионизации в импульсном тлеющем разряде (ИТР) с целью модернизации разрядной ячейки;
- Определение оптимальных условий анализа ЛОС и ЛНС с использованием этой техники масс-спектрометрии, в том числе оптимизация параметров ионизации, а также методов отбора и подготовки проб;

- Разработку инструментальных и методических подходов к определению ЛОС в воздухе и некоторых газовых средах человека;
- Разработку инструментальных и методических подходов к анализу инертных газов высокой степени чистоты.

Такие задачи определяют *научную новизну* работы, в качестве основных моментов которой автор выделяет:

- Метод определения ЛОС и ЛНС в газовых средах с использованием характеризованного метода ионизации;
- Условия определения ЛОС в воздухе и других газах с меньшей относительно ЭИ степенью фрагментации;
- Возможность применения комбинированной ионизации (Пеннинга и ЭИ) для определения примесей в газах высокой степени чистоты.

Формулировки *практической значимости* работы дословно не повторяют ранее отмеченные моменты, хотя согласованы с ее целью и задачами:

- разработка приборной и методической базы для анализа ЛОС и ЛНС в газовых средах с использованием масс-спектрометров ЛЮМАС-30 и ЛЮМАС ИТР-301,
- создание метода определения примесей в инертных газах с пределами обнаружения на уровне  $ppb_v$  и ниже,
- разработка новой разрядной ячейки и многоканальной системы напуска для высокочистых газов, а также модернизацию разрядной ячейки для анализа ЛОС в воздухе,
- Доведение результатов работы до уровня рабочих методик контроля чистоты инертных газов.

*Выносимые на защиту положения* полностью соответствуют формулировкам задач работы и подробно детализированы в девяти выводах. Приведенные выше формулировки практической значимости в сочетании с выносимыми на защиту положениями и выводами подтверждают *соответствие диссертационной работы специальности 1.3.2 – «Приборы и методы экспериментальной физики»*. Этому выводу соответствует подробное обсуждение особенностей конструкции разрядной ячейки для анализа высокочистых газов, иллюстрируемое Рис. 46 (в тексте упомянут как Рис. 47).

*Достоверность результатов работы* не вызывает сомнений, что автор обосновывает корректной постановкой задач, применением современной приборной базы, многократным проведением экспериментов с воспроизводи-

мыми результатами и использованием стандартных образцов состава вещества. Однако, по мнению автора настоящего отзыва здесь можно добавить, что такому методу как масс-спектрометрия критерии контроля правильности результатов присущи по самой его сути: соответствие масс регистрируемых ионов массам структурных фрагментов молекул.

Из несомненно положительных моментов следует отметить, что диссертации хорошо структурирована, причем распределение информации по главам хорошо согласуется с основными моментами научной новизны. Обзор литературы (глава 1) логично построен и содержит лаконичную характеристику известных методов анализа газовых сред, за чем следует рассмотрение основных масс-спектрометрических методов их анализа, а, в завершение, методов ионизации в тлеющем разряде. Глава 2 (методы и приборы) отличается краткостью изложения (в некоторых случаях излишней), но, тем не менее, дает достаточно адекватное представление об экспериментальной составляющей работы. Тем не менее, в ней, например, стоило бы подробнее описать задание и вычисление концентраций аналитов в газовых средах, а именно значений  $r_{rb_v}$ . Следующие две главы характеризуют разработку метода анализа ЛОС в воздухе с использованием ИТР-МС (глава 3) и метода анализа высокочистых газов (глава 4), хотя точнее было бы говорить об определении примесей в газах высокой степени чистоты.

Содержание *автореферата* полностью соответствует содержанию диссертации.

*Дискуссионную часть отзыва* можно начать с указания допущенной автором уникальной погрешности, а именно систематической ошибки в нумерации рисунков. Действительно, на стр. 47 в тексте упомянута разрядная ячейка, изображенная на Рис. 7, но соответствующий рисунок имеет номер 8. Как ни невероятно, но далее этой сбой в нумерации продолжается до самого последнего рисунка диссертации под номером 60, который в тексте указан как рисунок № 61.

По тексту диссертации закономерно возникло *несколько вопросов*, на которые желательно услышать ответы автора, но классифицировать их как замечания не следует. Например, на стр. 55 отмечено, что для характеристики влияния разрядного газа (слово «характеристика влияния» требует указания «на что») использовали 1,2,4-триметилбензол, хотя в предшествующих экспериментах фигурировал его изомер, а именно 1,2,3-триметилбензол. Почему?

На стр. 57 и 61 указано, что при разряде в аргоне и азоте основной процесс ионизации – перенос протона. Вполне понятно, что является источником протонов, но для корректности это следовало бы указать. На Рис. 27 (в тексте упомянут как Рис. 28) приведен фрагмент масс-спектра выдыхаемого воздуха, в котором три наиболее интенсивных сигнала с  $m/z$  75, 84 и 91 остались неинтерпретированными. Желательны хотя бы предположения автора о природе этих сигналов, пусть строго и не доказанные.

На Рис. 28 представлен фрагмент масс-спектра выдыхаемого воздуха, в котором присутствуют сигналы с  $m/z$  58 + 59 и 61 + 62 с соотношениями интенсивностей приблизительно 10 : 1. Первый из них приписан ацетону, который является известным компонентом выдыхаемого воздуха, тогда как второй – этиленгликолю. Здесь стоит заметить, что температура кипения ацетона 56.1°C, а этиленгликоля – 197.2°C, поэтому для того, чтобы содержание этиленгликоля в выдыхаемом воздухе было всего на порядок меньше содержания ацетона, его концентрация в водной фазе (крови) должна быть в  $10^6$  –  $10^8$  раз выше, что вряд ли возможно. Если же дополнительно учесть коэффициент распределения этиленгликоля в системе кровь – воздух, то отнесение сигналов с  $m/z$  61 + 62 как принадлежащих такому диолу становится невероятным. А что если эти сигналы обусловлены присутствием какого-то другого соединения с молекулярной массой 62?

В Табл. 7 (стр. 80 и далее) приведены точные масс ионов в углеродной шкале с четырьмя значащими цифрами после запятой. Как выяснилось, они вычислены с учетом массы электрона. Поскольку так делают не всегда, то этот факт следовало бы отметить для предотвращения возможных вопросов. Кроме того, в заголовке таблицы читаем «список ионов и их оценочные концентрации», что странно, так как концентрации принято относить не к ионам, а к соединениям. Небезынтересно заметить, что сравнение данных для четверых испытуемых добровольцах показывает, что разброс масс перечисленных ионов составляет несколько мДа, так что четвертый десятичный знак ненадежен. На стр. 83 в этой таблице предположено присутствие фенилуксусной кислоты ( $T_{\text{кип}}$  266°C). Не стоило ли рассмотреть возможность присутствия более летучего изомерного этой кислоте метилбензоата с  $T_{\text{кип}}$  198°C?

На Рис. 51 градуировочные зависимости для аргона построены методом наименьших квадратов с использованием двухпараметрового уравнения  $y = ax + b$ , а на Рис. 52 – однопараметрового  $y = ax$ . Нужны дополнительные комментарии автора о причинах таких различий.

Наиболее критичным замечанием можно считать следующее: в условиях ЭИ в результате потери электрона образуются не катионы  $M^+$ , а катион-радикалы  $M^{\cdot+}$ , что автор указывает не всегда. В некоторых схемах (например, в схемах 19 и 20) фигурирует оксид азота(II), который при н.у. уже является стабильным радикалом, так что его следует обозначать  $NO^{\cdot}$ , иначе не сходится баланс числа электронов. На стр. 64 обсуждается интерференция сигналов молекулярных ионов кислорода  $O_2^+$  и молекулярных ионов метанола  $CH_3OH^+$ ; при этом для кислорода символ неспаренного электрона указан, а для метанола – почему-то нет.

Из менее существенных замечаний (в том числе стилистических) можно отметить следующее:

Автор работы явно злоупотребляет использованием глаголов в возвратной форме (с окончаниями «ся»). Например, на стр. 49 обнаружено восемь таких глаголов: газы использовались, образец помещался, пакет прогревался, проба разбавлялась, воздух откачивался, спектр измерялся и использовался, анализ проводился. Градуировочные зависимости строились (стр. 122). Автор настоящего отзыва хотел бы заметить, что в химии возвратные частицы имеют особое значение, так как позволяют отличить то, что делает химик от того, что происходит без его непосредственного участия. Например, два раствора смеша**ЛИ** (глагол совершенного вида прошедшего времени), осадок образовал**СЯ**, после чего его отфильтрова**ЛИ**.

Встречаются досадные грамматические небрежности, например «в следствии этого» (стр. 54) или «в течении длительного времени» (стр. 123).

В тексте автор несколько раз (например, на стр. 125) использует любопытное выражение «с и без нормировки». Стоит заметить, что оно не намного короче выражения «с нормировкой и без нее».

Не стоит «экономить» на слове «пик» в словосочетаниях «пик молекулярных ионов», так как без этого слова получается «доминирует молекулярный ион», «молекулярный ион практически отсутствует» (стр. 67). На стр. 94 появилось еще более странное словосочетание «интенсивность молекулярного толуола», а на стр. 105 – «интенсивность  $CO_2$  и интенсивность атомарного кислорода». Таблица 17 приложения содержит графу «относительные интенсивности ионов», хотя должно быть «пиков ионов».

Во всем тексте для выражения концентраций аналитов в газовой фазе автор использует единицу измерения и символ  $ppb_v$ . Однако в Табл. 16 неожиданно появляется символ  $ppm$ .

Выражения «для качественного разделения соединений» (стр. 16) и «за счет концентрирования веществ на хроматографической колонке» (стр. 28) нельзя признать корректными. То же относится к выражению «использование масс-спектрометра высокого разрешения значительно упрощает идентификацию соединений в масс-спектре (стр. 84).

На стр. 90 указан 1-пентадиен (нет такого соединения), а на стр. 94 упомянуты потенциалы ионизации, а такой термин в настоящее время не рекомендуют. В Табл. 9 на стр. 96 обнаружена графа, озаглавленная аббревиатурой % GD TO FMS, которая не расшифрована в списке используемых сокращений (стр. 142). В Табл. 9 обнаружены не совсем понятные моменты. Например, бутадиену соответствуют две формулы  $C_2H_6O_2$  и  $C_4H_{12}OSi$  (причем обе не имеют к бутадиену никакого отношения), а пентан объединен в одной графе с пентаналем. Для этиленгликоля почему-то также указано две формулы  $C_2H_6O_2$  и  $C_2H_8O_3$ , причем вторая из них не соответствует правилам валентности, две формулы для фенола –  $C_6H_6O$  и  $C_9H_{10}O$ , а метан объединен в одной графе с гидропероксиметаном с указанием для обоих невероятной формулы  $C_2H_8O_3$ .

На стр. 100 обнаружено выражение «соединения легких масс», а на стр. 114 – «ухудшение работы масс-анализатора», что как-то не слишком конкретно.

На стр. 67 отмечено «Впрочем, вариант (4) реализуется редко», хотя упомянутые перед этим варианты не нумерованы.

Если бы речь шла о публикации статьи, то все перечисленные погрешности оформления, безусловно, подлежали бы выявлению и исправлению. Однако по опыту автора настоящего отзыва их количество не превышает среднестатистического объема правки текста типичных журнальных публикаций. Указанные неточности и замечания не снижают итоговой научной ценности диссертационной работы и не влияют на корректность основных выводов и защищаемых положений. Следовательно, в результате ее рассмотрения может быть сформулировано следующее заключение:

Диссертация Дениса Вадимовича Кравцова на тему «Разработка методов прямого высокочувствительного анализа газовой фазы на основе время-пролетной масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом», представленная к защите на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.3.2 – «Приборы и методы экспериментальной физики», является самостоятельным законченным научно-квалификационным исследованием и соответствует пунктам 1–4 Паспорта специальности 1.3.2 «Приборы и методы экспериментальной физики» (область знаний – технические

науки), а именно: «Изучение физических явлений и процессов, которые могут быть использованы для создания принципиально новых приборов и методов экспериментальной физики»; «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»; «Разработка и создание научной аппаратуры приборов для экспериментальных исследований в различных областях физики» и «Разработка и создание экспериментальных установок для проведения экспериментальных исследований в различных областях физики». Задачи диссертационного исследования выполнены в полном объеме.

По актуальности, научной новизне, объему работы, научной и практической значимости полученных результатов диссертация Д.В. Кравцова соответствует критериям, установленным в Постановлении Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г. «О порядке присуждения ученых степеней» (в редакции от 25.01.2024 г.). На основании изложенного считаю, что диссертация заслуживает положительной оценки, а соискатель – **Денис Вадимович Кравцов** заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.3.2 – «Приборы и методы экспериментальной физики».

**ЗЕНКЕВИЧ Игорь Георгиевич**

доктор химических наук, профессор по специальности 02.00.03 – Органическая химия

Профессор Института химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

Дата: 02 марта 2026 г.

Адрес: Университетский проспект 26, С-Петербург 198504

Тел. (служ.) (812) 428-4045, E-mail: [izenkevich@yandex.ru](mailto:izenkevich@yandex.ru)

Специальность, по которой защищена докторская диссертация:  
02.00.03 – Органическая химия

Сайт организации: <https://spbu.ru>

Длинную подпись  
И.О. начальница отдела кадров  
И.И. Константинова  
02.03.2026

