

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Ульяновского Николая Валерьевича

«Методология нецелевого скрининга и определения 1,1-диметилгидразина и азотсодержащих продуктов его трансформации в объектах окружающей среды», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальностям 03.02.08 – Экология (Химические науки) и 02.00.02 – Аналитическая химия (Химические науки)

Широкое промышленное использование таких токсичных и чрезвычайно реакционноспособных соединений, как гидразин и его алкилзамещенные производные (метилгидразин, 1,1-диметилгидразин), неизбежно приводит к негативному воздействию на объекты окружающей среды, природные экосистемы и здоровье человека. Важнейшей областью применения гидразинов является ракетно-космическая деятельность, в которой данные соединения применяются в качестве компонентов топлива. Российская Федерация в последние десятилетия для запусков космических аппаратов активно эксплуатирует космодромы «Байконур» (Республика Казахстан) и «Плесецк» (Архангельская область, РФ). При этом территории, подверженные негативному влиянию ракетно-космической деятельности, кардинально различаются по климатическим условиям, типам почв и т.д. Данные факторы могут играть ключевую роль в окислительной трансформации 1,1-диметилгидразина, определяя тем самым набор образующихся продуктов. Непрерывное расширение перечня известных продуктов трансформации, а также новые знания о протекающих при этом процессах, ставят под вопрос эффективность применения имеющейся методической базы для экологического сопровождения запусков ракет-носителей.

Принимая во внимание сложность компонентного состава исследуемых объектов (поверхностная вода болота, торфяные почвы), а также вариабельность круга продуктов деградации гидразинов в зависимости от внешних условий, несмотря на многолетние исследования в данной области, **крайне актуальной** является задача создания новых подходов к нецелевому скринингу и одновременному определению максимально большого количества азотсодержащих соединений, основанных на применении наиболее информативных, чувствительных и селективных методах. В первую очередь это методы тандемной масс-спектрометрии и масс-спектрометрии высокого разрешения. Именно они и были выбраны Ульяновским Николаем Валерьевичем в качестве фундамента для его диссертационного исследования.

Знакомство с текстом диссертации производит положительное впечатление – работа логически правильно структурирована, написана грамотным языком. Главам с

экспериментальными результатами (Главы 2-8) предшествует подробный литературный обзор (Глава 1), в котором автор приводит исчерпывающую информацию по физико-химическим и токсикологическим свойствам несимметричного диметилгидразина, а также о важнейших продуктах его трансформации и путях их образования. Описаны схемы существующих систем экологического мониторинга, используемых на космодромах «Плесецк» и «Байконур». Дана характеристика имеющихся в литературе способов извлечения и определения гидразинов и ключевых известных продуктов их трансформации (НДМА, ТМТ, МТ, ДМГМК и т.д.), а также применяемых способов ликвидации последствий попадания высокотоксичного ракетного топлива в объекты окружающей среды.

В каждой главе с результатами проведенных экспериментов (Главы 2-8) приведены подробные описания процедур, что облегчает восприятие всего приведенного массива крайне интересных и ценных данных. При этом в начале повествования (Глава 2) Ульяновским Н.В. убедительно доказывается высокая сорбционная способность торфяных почв по отношению к НДМГ и азотсодержащим продуктам его трансформации, что играет роль своеобразного вызова для аналитической химии, учитывая, помимо прочего, крайне сложный состав исследуемой матрицы. Главы 3 и 4 посвящены разработке целого комплекса современных методик для высокочувствительного и селективного определения важнейших аналитов методами ВЭЖХ и ГХ в сочетании с тандемным масс-спектрометрическим детектированием, которые затем были успешно применены (Глава 5) для исследования места падения отработанной первой ступени ракеты-носителя на территории Европейского Севера РФ (Архангельская область). В заключительной части работы (Главы 6-7) автором предложены совершенно новые подходы к нецелевому скринингу и определению (с возможностью ретроспективного анализа) максимально широкого круга продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина, основанные на применении методов масс-спектрометрии высокого разрешения. Применение таких подходов позволило доказать возможность образования нескольких сотен азотсодержащих соединений, что позволило по-новому взглянуть на проблему загрязнения объектов окружающей среды ракетным топливом. Диссертационное исследование логично завершается (Глава 8) практическим примером использования разработанной методологии нецелевого скрининга для создания нового способа ликвидации 1,1-диметилгидразина путем окисления его в среде сверхкритической воды.

Диссертационное исследование представлено на 326 страницах машинописного текста, включает в себя 121 рисунок, 87 таблиц и 3 приложения, а также 261 источник в списке цитируемой литературы. В автореферате работы и публикациях полностью

отражено содержание диссертации, а сама диссертация, несомненно, соответствует паспортам специальностей 03.02.08 – Экология (Химические науки) и 02.00.02 – Аналитическая химия (Химические науки).

Научная новизна результатов исследования не вызывает сомнения и, в первую очередь, заключается в следующем:

- получены новые знания о путях окислительной трансформации 1,1-диметилгидразина и составе образующихся промежуточных и конечных продуктов в условиях действия различных окислителей;
- выявлены особенности взаимодействия 1,1-диметилгидразина с торфяной болотной почвой. Показана их высокая сорбционная и реакционная способность по отношению к ракетному топливу;
- получены новые знания о связывании, миграции и трансформации НДМГ и важнейших продуктов его трансформации в торфяных болотных почвах, преобладающих в районах падения отработанных частей ракет-носителей Европейского Севера РФ;
- разработан новый подход к нецелевому скринингу широкого круга азотсодержащих продуктов трансформации, основанный на сочетании современных методов масс-спектрометрии высокого разрешения и хемометрической обработки данных;
- показана возможность образования нескольких сотен различных продуктов трансформации, большая часть из которых ранее не описана в литературе;
- изучено влияние различных факторов на хроматографическое удерживание азотсодержащих продуктов трансформации НДМГ на неподвижных фазах со смешанным механизмом удерживания, позволившие предложить новые способы хроматографического разделения аналитов на цвиттер-ионной неподвижной фазе в режиме гидрофильной хроматографии и на пористом графитизированном углеродном сорбенте;

Практическая значимость диссертационного исследования состоит в разработке целого комплекса методик определения 1,1-диметилгидразина и широкого круга продуктов его трансформации в различных объектах окружающей среды, характеризующихся высокой чувствительностью и селективностью. Ряд этих методик успешно внедрен в практику деятельности Центра коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета, ассоциацией промышленной безопасности и профессионального здоровья (Японии) и т.д. Базируясь на разработанных подходах, впервые удалось получить подробную информацию о реальных уровнях загрязнения торфяных почв в местах приема отработанных первых ступеней ракет-носителей, стартующих с космодрома «Плесецк». Помимо перечисленного, существенными перспективами практического применения обладает предложенный

соискателем способ ликвидации НДМГ в среде сверхкритической воды, обладающей высокой эффективностью и экологичностью проведения процессов.

Достоверность полученных в работе результатов не вызывает сомнений, что подтверждается использованием наиболее современного аналитического оборудования, анализом литературных данных, правильной статистической обработкой результатов экспериментов, комплексной валидацией всех разрабатываемых в работе методик.

Ульяновским Н.В. опубликована 21 статья в высокорейтинговых российских и зарубежных журналах и более 20 тезисов докладов на Всероссийских и международных конференциях, получен 1 патент РФ на изобретение.

Несомненно, к такой масштабной и разносторонней работе не могли не возникнуть некоторые **вопросы и замечания**:

1. Автор предлагает для ГХ-МС анализа различные варианты извлечения аналитов, например, экстракция ацетонитрилом под давлением, дисперсионная жидкость-жидкостная микроэкстракция, при этом в литературном обзоре автором также показана перспективность применения твердофазной микроэкстракции (ТФМЭ). Тем не менее, при выполнении работы соискатель не приводит информацию по данному методу пробоподготовки. С чем это связано?
2. Возможна ли более надежная идентификация отдельных компонентов сложных смесей продуктов трансформации с привлечением таких методов, как спектроскопия ЯМР и тандемная масс-спектрометрия?
3. На странице 88 (таблица 3.6) автором в ходе модельных экспериментов впервые был обнаружен в качестве продукта деградации НДМГ диметилгидразон 2-фураальдегида, который был включен в перечень целевых аналитов. Однако в дальнейшем, при анализе различных реальных объектов, он не обнаруживается. Чем обуславливается выбор данного компонента и почему он не обнаруживается?

Приведенные замечания не ставят под сомнение качество проведенных исследований и не сказываются на положительной оценке всей работы. Достигнутые результаты имеют большое теоретическое и практическое значение, они могут стать основой для создания и совершенствования системы экологического мониторинга и ликвидации последствий ракетно-космической деятельности.

Диссертационная работа Ульяновского Николая Валерьевича «Методология нецелевого скрининга и определения 1,1-диметилгидразина и азотсодержащих продуктов его трансформации в объектах окружающей среды» может рассматриваться как крупное научное достижение. По содержанию она полностью отвечает требованиям «Положения о

порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года №842 с изменениями от 01 октября 2018 г., предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, а ее автор достоин присуждения ученой степени доктора химических наук по специальностям 03.02.08 – Экология (Химические науки) и 02.00.02 – Аналитическая химия (Химические науки).

Буряк Алексей Константинович

Директор Института физической химии и электрохимии

имени А. Н. Фрумкина РАН, член-корреспондент РАН,

д.х.н. 02.00.04 – Физическая химия,

профессор



Буряк А.К.

Почтовый адрес: 119071, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4.

Телефон: +7 (495) 633 76 24

Адрес электронной почты: dir@phyche.ac.ru

Подпись Алексея Константиновича Буряка заверяю:

Начальник отдела кадров ИФХЭ РАН

28.04.2021



Медведева Е.С.