

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 научным специальностям 03.02.08 – Экология (химические науки) и 02.00.02 – Аналитическая химия (химические науки)

Целью диссертационной работы Ульяновского Н.В. явилось создание и совершенствование принципов и подходов к эколого-аналитическому мониторингу ракетно-космической деятельности, ликвидации последствий попадания токсичного ракетного топлива в окружающую среду на основе развития методологии нецелевого скрининга и определения 1,1-диметилгидразина (НДМГ) и азотсодержащих продуктов его трансформации в природных объектах и технологических средах.

Основным направлением исследований автора явились новые подходы к извлечению, концентрированию, определению и нецелевому скринингу НДМГ и максимально широкого круга продуктов его трансформации в торфяных болотных почвах и природных водах, характерных для районов Крайнего Севера с использованием практически полного арсенала современных модификаций методов газовой и жидкостной хроматографии в сочетании с разнообразными детекторами, включая масс-спектрометрические. Данное направление является предметом научной специальности «Аналитическая химия».

Кроме того, автором выполнены исследования, направленные на изучение поведения НДМГ и сопутствующих ему продуктов в объектах окружающей среды и предложены методы детоксикации их при создании способов ликвидации загрязнений, что, наряду с экомониторингом, относится к области научной специальности «Экология».

Учитывая многотоннажные объёмы промышленного производства НДМГ, данные о его высокой токсичности, а также масштабы ракетно-космической деятельности, можно не сомневаться в **актуальности** выбранных автором направлений исследования.

Ранее, в 2014 году, была защищена докторская диссертация А.Д. Смоленковым, посвященная новым подходам к определению гидразинов и их производных в объектах окружающей среды. Диссертационное исследование Н.В. Ульяновского следует квалифицировать как логическое развитие данной

работы с охватом существенно более широкого круга продуктов трансформации НДМГ, формирующихся в более сложных матрицах, и с привлечением расширенного арсенала методов анализа, реализованных в аналитической аппаратуре последнего поколения.

К основным признакам **научной новизны** работы следует отнести:

- выявление широкого круга продуктов трансформации НДМГ, формирующихся в различных естественных условиях окружающей среды, значительная часть которых не была представлена в научной литературе;
- получение кинетических зависимостей, описывающих процессы связывания НДМГ компонентами торфяных почв, характерных для районов Крайнего Севера;
- установление ряда факторов, существенно влияющих на механизм хроматографического разделения азотсодержащих продуктов трансформации НДМГ, в сочетании с различными способами детектирования, и оптимизация условий анализа путём варьирования ими в целях достижения рекордных показателей по чувствительности и достоверности идентификации;
- реализация смешанного механизма разделения азотсодержащих продуктов трансформации НДМГ на неподвижной фазе на основе пористого графитизированного углерода в сочетании с тандемным масс-спектрометрическим детектированием с фотоионизацией при атмосферном давлении;
- выявление круга образующихся продуктов в процессе трансформации НДМГ в среде сверхкритической воды и разработка на этой основе нового способа его детоксикации в сточных водах.

Следует отметить наличие и других элементов научной новизны, содержащихся в большинстве из 13 сформулированных автором выводов по работе, которые в полной мере вытекают из содержания диссертации.

Практическая значимость работы заключается в том, что автором разработан ряд методик анализа для определения НДМГ и продуктов его трансформации с использованием различных аналитических систем. Для большинства методик проведена оптимизация условий анализа и валидация, что означает их практическую готовность к государственной и/или ведомственной аттестации. Проведено экспериментальное подтверждение корреляции результатов, получаемых с помощью различных разработанных методик, с использованием подхода «введено – найдено», а также при анализе реальных объектов. Наличие альтернативных методик позволяет потенциальным пользователям осуществлять их выбор в зависимости от

конкретной экологической ситуации, задач экомониторинга и доступности аппаратуры.

Кроме того, в работе приведены новые данные об уровнях загрязнения мест падения отработанных частей ракет-носителей в зоне космодрома Плисецк, полученные с участием автора в Центре коллективного пользования научным оборудованием Северного (Арктического) федерального университета с использованием представленных в диссертации методик.

Достоверность полученных в диссертации результатов и их интерпретации обеспечена квалифицированным использованием современной аналитической аппаратуры последнего поколения, сертифицированного программного обеспечения, соблюдением критериев статистической обработки экспериментальных данных, и планирования экспериментов. Результаты, представленные в экспериментальной части работы, не противоречат литературным и расчётным данным.

Основные разделы диссертации прошли **апробацию** на 16-ти представительных российских и международных конференциях.

Результаты работы **опубликованы** в российских (13 статей) и зарубежных (8 статей) рецензируемых научных журналах.

Диссертация включает введение, обзор литературы и 7 глав, представляющих экспериментальные данные и их обсуждение. Работа изложена на 326 страницах машинописного текста, содержит 121 рисунок, 87 таблиц и 3 приложения, список использованных источников включает 261 наименование.

Разделам, представляющим собственные результаты, предшествует обзор литературы (Глава 1, стр. 13-53), в котором последовательно рассмотрены свойства НДМГ, его поведение в различных технологических и природных средах, известные продукты его окисления, процессы сорбции в почвах, характерных для районов Крайнего Севера, характеристика местности в районах падения частей ракет в зоне космодрома Плисецк. Во второй части обзора рассмотрены известные методы идентификации и определения НДМГ и продуктов его трансформации, включая спектрофотометрию, газовую и жидкостную хроматографию, масс-спектрометрию, а также существующие способы извлечения этих продуктов из почвы. В выводах из обзора литературы намечены направления собственных исследований.

Глава 2 (стр. 54-76) посвящена изучению процессов сорбции НДМГ торфяной болотной почвой и всесторонней оценке эффективности методов его извлечения из данной среды. С использованием модельных проб получены кинетические зависимости, определяющие изменение концентраций НДМГ и

метилгидразина в торфяной почве при различных температурах. В данном разделе исследований были использованы методы ионной хроматографии с амперометрическим детектированием и ВЭЖХ со спектрофотометрическим детектированием. Отдано предпочтение способу извлечения целевых аналитов сверхкритическим диоксидом углерода, для которого оптимизированы условия экстракции. Обсуждены ранее опубликованные с участием автора данные о горизонтальном и вертикальном распределении НДМГ и основных продуктов его трансформации в торфяной почве и растительности в районе бывшего загрязнения места падения отделяемой части ракеты-носителя (ОЧРН).

В Главе 3 (стр. 77-111) автор приходит к выводу о необходимости использования для анализа таких сложных объектов как торфяные почвы метода ГХ-МС/МС, который ранее для анализа подобных объектов практически не применялся. Для определения выбраны 8 целевых аналитов, идентифицированных путём термодесорбции в сочетании с ГХ-МС. В качестве объектов исследования использованы как модельные пробы, так и реальная проба, отобранная в месте падения первой ступени ракеты-носителя «Циклон». Показаны преимущества жидкостной экстракции субкритическим ацетонитрилом для извлечения продуктов деструкции НДМГ из торфа для которой проведен комплекс исследований по оптимизации условий извлечения. Оптимизированы условия МС/МС анализа и определены метрологические характеристики методики в целом.

Глава 4 (стр.112-199) является наиболее объёмной и представляет исчерпывающие данные по применению для определения продуктов деструкции НДМГ целого ряда альтернативных модификаций систем, сочетающих обращенно-фазовую, ионную, гидрофильную высокоэффективную жидкостную хроматографию с различными видами ионизации, в комбинациях со спектрофотометрическим, амперометрическим и тандемным масс-спектрометрическим детекторами. Заслуживает особого внимания ВЭЖХ-разделение на пористом графитизированном углероде в сочетании с фотохимической ионизацией при атмосферном давлении, для которого автору удалось эффективно использовать механизм смешанного (гидрофобного/индукционного) взаимодействия азотсодержащих продуктов с неподвижной фазой. На основе полученных данных разработан комплекс методик определения НДМГ и продуктов его трансформации в различных средах, отличающихся высокой чувствительностью и селективностью.

В Главе 5 (стр.200-216) приведены результаты исследования района падения в 2004 году первой ступени ракеты-носителя «Циклон» путём отбора более 100 проб грунта и воды и их анализа с использованием методик, представленных в главах 3 и 4. Изучены процессы связывания НДМГ

органическими веществами торфа. Показано, что участок заражения носит локальный характер. Установлено, что N,N-диметилгидразон формальдегида и N,N-диметилформамид могут служить долгоживущими маркерами предшествующего загрязнения почвы НДМГ. Выявлено, что N-нитрозодиметиламин (НДМА) сохраняется в воде в опасных концентрациях течение длительного времени и может представлять реальную угрозу для экосистемы.

Глава 6 (стр. 217-249) посвящена исследованию процессов окислительной трансформации НДМГ с использованием наиболее прогрессивных технологий: масс-спектрометрии сверхвысокого разрешения на основе орбитальной ионной ловушки; метода изотопного обмена и хемометрической обработки данных. Полученные результаты, демонстрирующие образование в результате окисления НДМГ большого количества потенциально опасных соединений, в том числе НДМА, позволили автору усомниться в эффективности принятых схем реагентной детоксикации почвы, зараженной НДМГ.

Глава 7 (стр. 250-282) посвящена нецелевому скринингу и определению продуктов трансформации НДМГ методом газовой хромато-масс-спектрометрии на основе орбитальной ионной ловушки. Для оптимизации процедуры пробоподготовки предложено использовать метод дисперсионной жидкость-жидкостной микроэкстракции. Сочетание этого способа пробоподготовки с анализом методом ГХ-МСВР позволило автору разработать методику одновременного определения 29 продуктов трансформации НДМГ различных классов с ранее не достижимыми пределами обнаружения на уровне 0,002-0,1 мкг/л. Значительная часть раздела содержит данные, относящиеся к валидации методики.

В Главе 8 (стр. 283-295) представлены результаты исследований процессов пиролиза и окисления НДМГ в сверхкритической воде в целях разработки способа ликвидации загрязнений. Контроль образования в этом процессе максимально возможного круга продуктов трансформации НДМГ осуществлялся методами МСВР с ионизацией при атмосферном давлении и ГХ-МСВР в сочетании с дисперсионной жидкость-жидкостной микроэкстракцией. Оптимизированы условия пиролиза и окисления НДМГ в сверхкритической воде. Предложен и запатентован способ разрушения НДМГ в водных растворах.

Выводы по работе (стр. 296-299) и содержание автореферата в полной мере соответствуют содержанию диссертации.

По диссертационной работе следует высказать ряд вопросов и замечаний:

1. Автор ставит задачу выявить максимально возможное количество продуктов трансформации НДМГ и добиться минимальных порогов их обнаружения при максимальной селективности (стр. 51, 52, 76 и др.). Вместе с тем, из содержания работы затруднительно уяснить приоритетность подлежащих определению тех или иных продуктов трансформации, например, по токсичности и стойкости, как объектов экомониторинга, или по их значимости в качестве долгоживущих маркеров заражения НДМГ, или просто как объектов для исследовательских целей. Кроме того, желательно обоснование необходимости рекомендуемого автором (стр. 250) применения для экологического мониторинга методики нецелевого скрининга всех возможных продуктов трансформации НДМГ методом ГХ-МСВР на фемтограммовом уровне пределов обнаружения.
2. Для обозначения мест отбора проб автор использует разнообразные словосочетания, как-то: «Место падения отработанной первой ступени ракеты» (стр. 58); «Эпицентр места падения ракеты-носителя» (стр. 64); «Эпицентр места падения ОЧРН» (стр. 75); «Эпицентр загрязнения (стр. 58)» «Эпицентр ОЧРН» (стр. 75)»; «Эпицентр падения отработанной ступени ракеты-носителя» (стр. 100), «Эпицентр катастрофы» (стр. 220) и многие другие вариации. Обозначают ли эти словосочетания одно и то же? Как автор трактует слово «Эпицентр»?
3. На стр. 244 в качестве признака установления факта присутствия того или иного продукта трансформации НДМГ указаны: «совпадения времен удерживания (t_R) и точных масс, дополнительным критерием надежности идентификации является совпадение МС/МС записанных спектров этих соединений и соответствующих стандартов». Каковы, по мнению автора, критерии «совпадения» указанных характеристик?
4. Как следует из таблицы 3.10, для детектирования ДМГФ используется ион-предшественник с m/z 72, и ион-продукт – с m/z 71, таким образом, одной из выбранных ионных реакций, используемой для идентификации ДМГФ, является m/z 72 \rightarrow m/z 71 с разницей между m/z иона-предшественника и иона-продукта равной 1 m/z . В таблице 4.11 для идентификации ДМГМК используются две выбранные ионные

реакции $m/z\ 89 \rightarrow m/z\ 44$ и $m/z\ 89 \rightarrow m/z\ 45$, а для НДМГ – $m/z\ 61 \rightarrow m/z\ 44$ и $m/z\ 61 \rightarrow m/z\ 45$ с разницей в значениях m/z ионов-продуктов также равными 1 m/z . Поскольку в ходе детектирования в данном разделе используются приборы низкого разрешения и, как правило, их разрешающая способность равна 1 (либо 0,7 m/z), является ли корректным выбор подобных ионных реакций для идентификации аналитов?

5. В таблицах 2.3 и 3.16 не приведены погрешности определения результирующих значений степени извлечения аналита.
6. В ссылках на статьи с участием А.Д. Смоленкова (стр. 35, 49) отсутствует упоминание соавторов.
7. Имеется ряд замечаний оформительского плана:
Для таблиц 2.4 (стр. 74) и 2.5 (стр. 75) не указана их связь с рис. 2.3, что затрудняет понимание значений приведенных в них римских цифр (от I до V) и, соответственно, содержания таблиц. Также затрудняет восприятие материала приведение рисунков или таблиц раньше, чем следует их первое упоминание в тексте (рис. 1.3, 2.5, 2.7, 2.13, 3.5, 4.2, 4.3; табл. 1.2, 1.9, 2.5, 3.15, 4.27). Подрисуночная надпись для рис. 4.12 не информативна. Рисунок 7.10, упоминаемый в тексте, отсутствует, в то же время приведены два разных рисунка по номером 7.11. Имеют место не вполне удачные выражения, например, «Наиболее оптимально», «Разработка нового подхода...», «Интенсивность хроматографического пика», «Центрифугировали от осадка...», «Масс-спектр электронного удара», «Чувствительность разработанного подхода», «Родительские и дочерние ионы» (вместо ионов-предшественников и ионов-продуктов), чередующиеся по всему тексту слова «хромато-масс...» и «хроматомасс...», чередование русскоязычных и англоязычных названий соединений (рис. 7.1) и др.

Указанные замечания, безусловно, не могут повлиять на высокую оценку работы в целом. Диссертационная работа Н.В. Ульяновского привлекает квалифицированным использованием для решения поставленных задач беспрецедентно широкого парка современной хроматографической и масс-спектрометрической аппаратуры (10 различных аналитических станций), умением автора тщательным образом спланировать эксперимент, оптимизировать все процедуры подготовки проб и анализа, провести

валидацию разработанных методик, сформулировать корректные выводы и рекомендации.

Результаты работы могут быть использованы в проведении научных исследований и выполнении работ по экологическому мониторингу и ликвидации аварийных ситуаций институтами и лабораториями Роспотребнадзора, Росгидромета, МЧС, учреждениями ракетно-космической отрасли.

Диссертационная работа Ульяновского Николая Валерьевича «Методология нецелевого скрининга и определения 1,1-диметилгидразина и азотсодержащих продуктов его трансформации в объектах окружающей среды» по объему и качеству выполненных исследований, актуальности, новизне, достоверности и научной обоснованности полученных результатов соответствует предъявляемым к докторским диссертациям требованиям пунктов 9 и 10 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842, как научная квалификационная работа, в которой решены важные теоретические и практические задачи в области экологии и аналитической химии, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальностям 03.02.08 – Экология (химические науки) и 02.00.02 – Аналитическая химия (химические науки)

Официальный оппонент д.х.н., профессор, ведущий научный сотрудник 31 научно-исследовательского отдела ФГБУ «27 научный центр МО РФ», 105005, г. Москва, Бригадирский переулок, 13.

e-mail: rivrus@mail.ru

Тел. +7(916)133 51 36



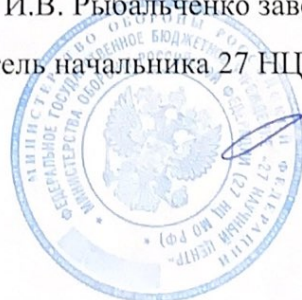
Рыбальченко Игорь Владимирович

«22» апреля 2021 г.

Я, Рыбальченко Игорь Владимирович, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Подпись И.В. Рыбальченко заверяю

Заместитель начальника 27 НЦ МО РФ



Д.П. Колесников