

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации Ленинского Михаила Александровича «ВЭЖХ-МС/МС определение маркеров контаминации конструкционных материалов фосфорорганическими химикатами», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2 – Аналитическая химия

Основное направление исследований в рамках рассматриваемой диссертационной работы заключается в разработке комплекса высокочувствительных методик определения фосфорорганических токсичных химикатов (ФТХ) в различных материалах инфраструктуры подлежащих конверсии бывших объектов по уничтожению химического оружия (УХО). По замыслу автора, такие методики должны позволить дифференцировать объекты инфраструктуры, которые ранее находились в контакте с ФТХ, и те объекты, которые не имеют признаков такого контакта. Решение этой задачи позволило бы правильно определять сроки конверсии предприятий и мероприятия, направленные на обеспечение безопасности перепрофилируемых в настоящее время на хозяйственную деятельность объектов УХО.

Ввиду необходимости достижения высокой чувствительности определения ФТХ в технологических материалах, характеризующихся сложным матричным составом, автор отдает предпочтение активно развивающемуся в последние годы методу высокоэффективной жидкостной хроматографии в комбинации с тандемным масс-спектрометрическим детектированием (ВЭЖХ-МС/МС), который ранее с целью контроля содержания ФТХ в конструкционных материалах не применялся. Таким образом, тема работы представляется актуальной и своевременной.

Направления исследований в диссертации М.А. Ленинского полностью отвечают паспорту научной специальности 1.4.2 – Аналитическая химия, в частности, п. 2: методы химического анализа (хроматография, масс-

спектрометрия), п.4: методическое обеспечение химического анализа, п.10: анализ органических веществ и материалов.

Структура и объем диссертации

Диссертация изложена на 153 страницах машинописного текста, состоит из введения (стр. 6-11), трёх глав: «Обзор литературы» (стр. 12-69), «Материалы и методы исследования» (стр. 70-80), «Результаты и их обсуждение» (стр. 81-121); заключения (стр. 122-124), выводов (стр. 125-126), списка цитируемой литературы из 168 источников и двух приложений; содержит 28 рисунков и 19 таблиц.

Обзор литературы «Хроматомасс-спектрометрические технологии обнаружения, идентификации и количественного определения фосфорорганических токсичных химикатов в объектах различного матричного состава» непосредственно связан с последующим содержанием работы. Приведены физико-химические характеристики ФТХ. Наиболее важной из них в контексте рассматриваемой работы является персистентность: низкая для ФТХ G-типа и высокая для ФТХ V-типа, как это наглядно показано на рисунке 2. Суммированы результаты исследований по идентификации продуктов трансформации ФТХ в условиях технологий их нейтрализации. Введено понятие химических маркеров ФТХ. Отмечено, что все ранее принятые для обеспечения уничтожения ХО методики определения ФТХ в различных матрицах были основаны на применении газовой хроматографии с различными вариантами детектирования. При этом VR и нелетучие продукты конверсии ФТХ могли быть определены только после дериватизации. В последние годы все большее распространение получили процедуры определения нелетучих продуктов гидролиза ФТХ методами ВЭЖХ-МС и ВЭЖХ-МС/МС в объектах различного происхождения. Объекты и условия анализа для таких процедур из разных источников суммированы в таблице 6. При этом в литературе отсутствуют примеры определения полярных и неполярных ФТХ в рамках единой методики на основе метода ВЭЖХ-МС/МС.

По результатам обзора литературы автором сформирован список целевых веществ для выявления загрязненности объектов инфраструктуры бывших предприятий УХО, подготавливаемых к репрофилированию, и поставлена цель: «разработка многоцелевых высокочувствительных процедур аналитического контроля поверхностного и глубинного загрязнения различных конструкционных материалов ФТХ».

В главе 2 (Материалы и методы исследования) перечислены использованные реактивы и материалы, процедуры приготовления растворов и подготовки проб к анализу, оборудование и условия для проведения ВЭЖХ-МС/МС анализа. Для продуктов деструкции ФТХ, не обеспеченных стандартными образцами, приведены схемы их синтеза. Представлены критерии достоверности идентификации аналитов, которые были соблюдены, как это видно из представленных далее результатов, во всех разработанных процедурах анализа.

В главе 3 (Результаты и их обсуждение) приведены оптимизированные условия хроматографического разделения и масс-спектрометрического детектирования целевых соединений. Изложены способы и результаты оценки матричных эффектов и степеней извлечения аналитов из различных матриц. Оптимизированные автором условия хроматографического разделения маркеров ФТХ, показатели эффективности разделения для четырех типов хроматографических колонок, представлены в приложении 1.

Научная новизна исследования

Разработан новый подход к определению 11 маркеров ФТХ при их совместном присутствии с помощью ВЭЖХ-МС/МС анализов проб, содержащих соединения, существенно различающиеся своими физико-химическими свойствами: летучие и нелетучие, полярные и неполярные.

Выявленные автором матричные эффекты для различных конструкционных материалов при определении маркеров ФТХ методом ВЭЖХ-МС/МС, достигнутые пределы их обнаружения в различных средах, а

также полученные результаты, относящиеся к смешанным эфирам метилфосфоновой кислоты (изопропил-изобутиловому и пинаколил-изобутиловому), являются новыми аналитическими данными.

Практическая значимость работы

Внесен весомый вклад в информационное и методическое обеспечение решения задачи безопасного перепрофилирования бывших предприятий УХО и вовлечения их в хозяйственный оборот. Методика определения VR и S-[(2-диэтиламино)этил]метилфосфонотиоата в смывах с поверхностей и в экстрактах из измельченных твердых проб конструкционных материалов с диапазонами измерений от 5×10^{-7} до 5×10^{-4} мг/дм² для смывов и от 25×10^{-6} до 25×10^{-4} мг/кг для фрагментов строительных конструкций аттестована и внесена в Федеральный информационный фонд.

Достоверность и обоснованность результатов исследования подтверждается использованием сертифицированного и поверенного оборудования, современными подходами к интерпретации аналитических данных, большим объемом экспериментальных исследований.

Автореферат по содержанию в основном соответствует диссертации.

Выводы по работе корректно отражают ее содержание, за исключением п.5, который не подкреплён экспериментальными данными.

По теме диссертации с участием автора опубликованы 5 научных статей в журналах, входящих в список ВАК, индексируемых в WoS и Scopus, глава книги, вышедшей в издательстве Elsevier, Academic Press. Материалы диссертации прошли апробацию на пяти профильных конференциях.

По содержанию и оформлению работы следует высказать ряд замечаний и вопросов:

1. Сведения, содержащиеся в п. 5 выводов по работе, не подкреплены приведенными в диссертации экспериментальными

данными и потому данный вывод не может быть признан корректным.

2. В п. 2 раздела «Научная новизна» слова «...метилфосфонофых кислот...» ошибочно представлены во множественном числе.
3. Имеются разночтения в сведениях, содержащихся в автореферате и диссертации. Так, в первом указывается о наличии в работе 20 таблиц, во второй – 19, то же относится к числу приложений.
4. Правильно ли представлять единицы измерения «энергии коллизии» в вольтах (таблица 11)?
5. В тексте диссертации приведены ошибочные ссылки на номера рисунков (раздел 3.3.3, рисунки 15 – 18).
6. Автор использует ряд новых терминов, корректность которых вызывает сомнение, в частности: «ретроспективное установление, (обнаружение)»; «ретроспективные маркеры (аддукты, аналиты, процедуры, методики и т.д.)»; «маркерный аддукт»; «матричный фактор»; «количественное определение ФТХ» и др.

Высказанные замечания не снижают положительного впечатления от работы.

Представленное к защите диссертационное исследование имеет законченный характер, выполнено на актуальную тему, обладает необходимыми элементами научной новизны и практической значимости. В нем содержится решение научной задачи, имеющей существенное значение для развития метода ВЭЖХ-МС/МС в приложении к определению фосфорорганических токсичных химикатов и продуктов их деструкции в технологических средах. Диссертационная работа соответствует критериям, установленным в п. 9-11, 13, 14 постановления Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 «О порядке присуждения ученых степеней» ВАК РФ (ред. от 11.09.2021 г.), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Ленинский Михаил Александрович, заслуживает присуждения ему ученой

степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2 – Аналитическая химия.

Официальный оппонент:

Рыбальченко Игорь Владимирович, доктор химических наук (специальность 20.02.23), профессор, ведущий научный сотрудник ФГБУ «27 Научный центр» Министерства обороны Российской Федерации

111024, Россия, г. Москва, проезд Энтузиастов, д. 19

<https://ens.mil.ru/science/SRI/information.htm?id=12402@morfOrgScience>

E-mail: 27nc@mil.ru

Тел: +7(916)133 51 36

Дата 13.09.2022 г.

Подпись

Подпись доктора химических наук профессора Рыбальченко Игоря Владимировича удостоверяю:

Заместитель начальника 27 НЦ МО РФ

Кандидат химических наук, доцент



А.Ю. Лоскутов