

УТВЕРЖДАЮ

Директор ФГБУН

«Институт физической химии
и электрохимии имени А. Н. Фрумкина
РАН (ИФХЭ РАН)»

член-корреспондент РАН

Буряк А. К.

«22» октября 2025 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации Федерального государственного бюджетного учреждения науки
«Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН)»

на диссертационную работу **Попова Марка Сергеевича**

«Скрининг и определение азотсодержащих компонентов ракетного топлива и их метаболитов в почвах методами термодесорбционной газовой хроматографии - масс-спектрометрии»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук

по специальности 1.4.2 – аналитическая химия

1. Актуальность темы диссертационной работы

Диссертационная работа Попова Марка Сергеевича выполнена в Лаборатории эко-аналитических исследований Центра коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» ФГАОУ ВО «Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова» и посвящена решению актуальной научной проблемы аналитической химии – развитию методологии скрининга и определения токсичных компонентов ракетного топлива и продуктов их трансформации в различных типах почв.

Эколого-аналитическое сопровождение ракетно-космической деятельности является ключевым элементом наземной космической инфраструктуры и обеспечивает экологическую безопасность космодромов, районов падения ступеней и других объектов, связанных с использованием токсичных компонентов ракетных топлив. Наибольшую опасность представляют 1,1-диметилгидразин (НДМГ) и метилгидразин (МГ), применяемые в ракетных двигателях. Попадая в почву, алкилгидразины вовлекаются в радикальные окислительные процессы, образуя токсичные азотсодержащие продукты — характерные маркеры загрязнения почв ракетным топливом.

Разработка экспрессных и высокочувствительных методов определения НДМГ, МГ и их продуктов трансформации в почвах — важная задача аналитической химии, необходимая для оценки экологического состояния окружающей среды и совершенствования технологий детоксикации. Современные методы, основанные на ГХ-МС и ВЭЖХ, обеспечивают высокую селективность и возможность нецелевого скрининга, однако их эффективность ограничивается сложной и длительной пробоподготовкой, снижающей точность и экологичность анализа.

Перспективным направлением является использование прямой термодесорбции (ТД) в сочетании с ГХ-МС, что позволяет проводить анализ без трудоемкой пробоподготовки. Метод ТД-ГХ-МС отличается простотой, высокой чувствительностью, минимальным расходом образца и безопасностью. Несмотря на растущее применение этого подхода для анализа летучих и полуметучих веществ, данные о его использовании для контроля загрязнения почв ракетным топливом пока отсутствуют. Это обусловлено сложностью количественного термодесорбционного извлечения реакционноспособных азотсодержащих соединений и необходимостью разработки *in situ* дериватизации алкилгидразинов, не определяемых напрямую методами ГХ. Диссертационная работа Попова Марка Сергеевича была направлена на разработку подходов и методик определения компонентов ракетного топлива и продуктов их трансформации с использованием перспективного метода ТД-ГХ-МС.

2. Структура и объем диссертации

Диссертация включает введение, шесть глав, выводы, список литературы (183 наименования), изложена на 163 страницах машинописного текста, содержит 26 рисунков и 35 таблиц.

Во введении дано обоснование актуальности темы исследования, сформулированы цели и задачи работы, ее научная новизна и практическая значимость. Сформулированы положения, выносимые на защиту, дана информация об апробации работы и сделанных публикациях по ее результатам. Дана характеристика личного вклада соискателя в выполненные исследования.

Сформулированная соискателем цель работы состояла в разработке комплекса подходов и методик, основанных на применении термодесорбционной газовой хроматографии – масс-спектрометрии, для высокочувствительного скрининга и определения НДМГ, МГ и широкого круга продуктов их трансформации в различных типах почв.

В первой главе (обзоре литературы) приведены общие сведения об азотсодержащих компонентах ракетного топлива и их метаболитах, рассмотрены источники их поступления в почвы. Описаны методы пробоподготовки и анализа при определении токсичных

компонентов ракетного топлива в почвах. Показаны недостатки существующих методов. Показаны преимущества и перспективность методов термодесорбционной газовой хроматографии и масс-спектрометрии (в том числе высокого разрешения) для решения поставленных задач.

Во второй главе (экспериментальной части) описаны оборудование и реагенты, используемые в работе, процедуры пробоподготовки, а также хроматомасс-спектрометрического анализа исследуемых образцов почвы. Описаны принципы валидации разработанных методик.

В третьей главе автором описывается разработка ТД-ГХ-МС методики определения несимметричного диметилгидразина и метилгидразина в песчаной почве с использованием дериватизации *in situ*. Объясняется процесс оптимизации параметров термической десорбции и предварительной пробоподготовки почвы, которая включала в себя дериватизацию карбонилсодержащими соединениями и модификацию неорганическими солями и щелочами. Показано, что разработанная методика позволяет определять аналиты на уровне ниже 0.5 ПДК, и может использоваться как более простая и экологичная альтернатива уже существующим.

Четвертая, пятая и шестая главы посвящены разработке методик определения широкого круга токсичных азотсодержащих компонентов ракетного топлива в песчаных и суглинистых почвах, характерных для космодрома Байконур и в торфяной почве, характерной для территорий космодрома Плесецк. На основе предложенных подходов к термодесорбционному извлечению азотсодержащих соединений был разработан комплекс аналитических методик для определения 15 важнейших продуктов трансформации НДМГ в песчаных, суглинистых и торфяных болотных почвах методом ТД-ГХ-МС. В процессе валидации были установлены пределы обнаружения аналитов в диапазоне от 0.01 до 32 мкг/кг. Высокая правильность (> 75%) воспроизводимость анализа достигнута путем использования матрично-согласованных градуировочных зависимостей и изотопно-меченного внутреннего стандарта (пиридин-d5). Важным преимуществом разработанных методик является соответствие принципам зеленой аналитической химии благодаря малому объему отбираемых и перевозимых токсичных проб, простоте пробоподготовки, отсутствию необходимости использования токсичных растворителей. Разработанные методики и подходы к ТД-ГХ-МС анализу почв успешно использованы для целевого определения 15 аналитов и нецелевого скрининга продуктов трансформации НДМГ в реальных и модельных образцах почв, загрязненных ракетным топливом. Предположительно идентифицировано 165 азотсодержащих соединений, 108 из которых не были ранее известны как продукты трансформации ракетного топлива.

3. Новизна, достоверность и практическая ценность полученных результатов

Новизна полученных соискателем результатов не вызывает сомнений и заключается в следующих аспектах:

1. Впервые предложено использование метода термодесорбции в сочетании с дериватизацией для высокочувствительного ГХ-МС определения НДМГ и МГ.
2. Впервые использован метод ТД-ГХ-МС для определения продуктов трансформации НДМГ в почвах.
3. Разработаны подходы к определению и скринингу широкого круга продуктов трансформации ракетного топлива в трёх типах почв: песчаная и суглинистая, характерные для космодрома Байконур, а также в торфяной болотной почве характерной для космодрома Плесецк.
4. Получены новые данные о компонентном составе продуктов трансформации в различных типах почв, обнаружены десятки новых, ранее не описанных в литературе как продукты трансформации, химических соединений.

Практическая значимость диссертационного исследования заключается в разработке комплекса методик к определению НДМГ и продуктов его трансформации а также скринингу азотсодержащих продуктов трансформации в различных типах почв, для усовершенствования системы экологического мониторинга ракетно-космической деятельности.

Достоверность полученных результатов Значительный объем экспериментальных исследований с получением новых данных подтверждает достоверность результатов, согласующихся с теоретическими данными. На период проведения измерений все используемое оборудование имело актуальное свидетельство о периодической поверке.

3. Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Полученные М.С. Поповым научные результаты рекомендуются для использования в практике экологического сопровождения пусков ракет различного назначения, а также при проведении фундаментальных научных исследований в ряде научных и научно-образовательных организаций: Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, Северном (Арктическом) федеральном университете имени М.В. Ломоносо-

ва, Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Казахском Национальном университете им. аль-Фараби, а также в иных организациях.

4. Замечания и вопросы по диссертационной работе

1. Раздел 1.3 (с. 21), посвященный методам пробоподготовки при анализе объектов окружающей среды, подверженных загрязнению НДМГ содержит излишнюю информацию о подходах и методах, применимых только к анализу водных объектов или воздуха.

2. В разделе 3.1 (с. 71) выбор используемых для дериватизации соединений недостаточно обоснован.

3. Использовались ли хроматографические индексы удерживания как дополнительный критерий идентификации аналитов?

4. В работе встречаются немногочисленные опечатки и стилистические ошибки.

Сделанные выше замечания являются частными и не влияют на общую положительную оценку работы.

5. Заключение о соответствии диссертационной работы требованиям ВАК Минобрнауки России

Диссертация представляет собой завершенную научно-квалификационную работу, написана грамотным научным языком, оформлена с использованием широкого набора первичных экспериментальных данных и иллюстративного материала. Выдержана логическая последовательность изложения: введение, обзор литературы, описание объектов и методик исследования, экспериментальные данные, обсуждение результатов и выводы.

По материалам диссертации опубликовано 3 статьи в реферируемых научных журналах, входящих в Перечень ВАК Минобрнауки РФ, в том числе 1 статья в ведущем международном журнале, индексируемом в базах данных Web of Science и Scopus (первый квартиль, Q1). Материалы диссертации достаточно полно представлены в опубликованных статьях и апробированы на международных и всероссийских конференциях. Автореферат полностью отражает содержание диссертационной работы.

По объему выполненных исследований, актуальности, научной новизне и практической значимости диссертационная работа Попова Марка Сергеевича «Скрининг и определение азотсодержащих компонентов ракетного топлива и их метаболитов в почвах методами термодесорбционной газовой хроматографии - масс-спектрометрии» соответству-

ет требованиям «Положения о присуждении ученых степеней» от 24.09.2013 г. № 842 (в действующей редакции), а ее автор, Попов Марк Сергеевич, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2 – Аналитическая химия.

Содержание работы, автореферат и отзыв на диссертацию Попова М.С. рассмотрены и одобрены на заседании расширенного лабораторного коллоквиума Института физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН «16» октября 2025 г., протокол № 1 от 16.10.2025 г.

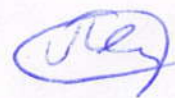
На заседании присутствовали:

директор ИФХЭ РАН член-корреспондент РАН Буряк А.К.; профессор Фомкин А.А.; доктор химических наук Ставрианиди А.Н.; кандидаты наук: Боровикова С.А., Залавутдинов Р.Х., Карнаева А.Е., Козлов И.А., Кузнецова Е.С., Милюшкин А.Л., Миненкова И.В., Пыцкий И.С., Самухина Ю.В., Хабаров В.Б., Шолохова А.Ю.; научный сотрудник Кулькова Т.А.; младшие научные сотрудники: Гриневич О.И., Иванова Ю.П.

Зам. председателя коллоквиума

к.х.н., в.н.с.

И.С. Пыцкий



Секретарь коллоквиума

к.ф.-м.н., с.н.с.

Ю.В. Самухина



Отзыв составил:

к.х.н.,

в.н.с. лаборатории физико-химических

основ хроматографии и хромато-масс-спектрометрии

Института физической химии и

электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН

E-mail: ivanpic4586@gmail.com

119071, г. Москва, Ленинский пр-т, 31, стр.4

Тел. +7(495) 954-86-73, +7(495) 955-46-01

Пыцкий Иван Сергеевич



21.10.2025