

Министерство науки и высшего образования  
Российской Федерации  
федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего образования  
**«Северный (Арктический) федеральный  
университет имени М.В. Ломоносова»  
(САФУ имени М.В. Ломоносова)**  
набережная Северной Двины, д. 17,  
г. Архангельск, Россия, 163002  
<http://www.narfu.ru>, e-mail: [public@narfu.ru](mailto:public@narfu.ru)  
тел./факс: 8(8182) 28-76-14  
тел.: 8(8182) 21-89-20

16.09.2022 № 30.2/112  
На № 38/09.04 от 14.07.2022

**УТВЕРЖДАЮ**

**Первый проректор по стратегическому  
развитию и науке**

**ФГАОУ ВО «Северный (Арктический)  
федеральный университет  
имени М.В. Ломоносова»**

**доктор технических наук, доцент**

**Павел Андреевич Марьяндышев**



« 16 » сентября 2022

### **ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ**

Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования "Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова"(САФУ) 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 (химические науки)

В XX веке человечеством были совершены значимые научные открытия, которые изменили современный мир. Но не все достижения цивилизации оказывают положительный эффект. В первую очередь это можно отнести к созданию большого разнообразия боевых отравляющих веществ – оружия массового поражения. Согласно открытым источникам, за вторую половину XX века в Советском Союзе был накоплен самый крупный в мире арсенал таких соединений. С распадом СССР и окончанием Холодной войны остро встал вопрос ликвидации имеющихся запасов химического оружия, что потребовало создание специализированных заводов и инфраструктуры.

В сентябре 2017 года Российская Федерация официально объявила об уничтожении всех запасов боевых отравляющих веществ, тем самым

поставив вопрос о перепрофилировании имеющейся инфраструктуры. Безопасное внедрение в хозяйственную деятельность объектов бывших предприятий по уничтожению химического оружия невозможно без достоверной оценки уровня загрязнения конструкционных материалов, контактировавших с боевыми отравляющими веществами. Принимая во внимание возможную сорбцию таких компонентов строительными материалами, химическую деградацию токсичных соединений с образованием множества побочных продуктов, а также следовые уровни их концентраций, требуется совершенствование методологии контроля и оценки уровня контаминации с применением наиболее современных, информативных и чувствительных методов анализа. Данный аспект, несомненно, подтверждает **актуальность** темы диссертационной работы Ленинского М.А. и **соответствие научной специальности** 1.4.2 – Аналитическая химия (химические науки)

#### **Структура и объем диссертации.**

Работа изложена на 153 страницах машинописного текста, содержит 28 рисунков и 20 таблиц, 163 литературных источника. На все публикации автора по теме исследования имеются ссылки в тексте диссертации.

Во введении Ленинским М.А. обосновывается актуальность работы, формулируются цели и задачи научного исследования, успешному достижению которых и посвящена диссертация. Автором четко обозначены научная новизна, практическая значимость, а также выносимые на защиту положения.

Диссертационная работа состоит из трех глав. Глава 1 (Обзор литературы) обобщает данные о физико-химических свойствах чрезвычайно токсичных нервно-паралитических фосфорорганических ядах (зарин, зоман и VR), о воздействии их на организм, а также поведении при попадании в окружающую среду. Особое внимание уделено вопросам идентификации продуктов превращений фосфорорганических токсичных химикатов, тщательно проработан вопрос развития методической и методологической



составляющей данной проблемы, выделены основные тенденции развития анализа объектов, загрязненных ФТХ. Не менее важной частью литературного обзора является информация о сорбционных способностях конструкционных материалов, потенциально способных контактировать с химическим оружием, имеющихся подходах для подготовки таких объектов к анализу, а также данные о практическом опыте обнаружения и идентификации маркеров ФТХ на бывших предприятиях по уничтожению химического оружия. На основе тщательного анализа литературных источников был сформирован перечень приоритетных целевых аналитов – продуктов деградации ФТХ, разработке подходов к одновременному определению которых и было посвящено диссертационное исследование. В выводах по первой главе Ленинским М.А. обоснованно обозначены имеющиеся недостатки в существующем методическом обеспечении контроля уровня загрязнения конструкционных материалов. Устранение данных пробелов является важной и актуальной задачей при сопровождении процессов перепрофилирования предприятий по уничтожению химического оружия.

Во второй главе (методическая часть) автором приведены реагенты, материалы и оборудование, использованные в работе, даны описания процедур синтеза аналитов, отбора и подготовки образцов для дальнейшего анализа.

Основные результаты работы и их обсуждение изложены в третьей главе. В ней приведены данные по оптимизации хроматографического разделения более десятка маркеров ФТХ, а также масс-спектрометрического детектирования в условиях мониторинга заданных реакций. На данной основе предложен новый подход к одновременному определению широкого круга аналитов, приведены его метрологические характеристики (пределы обнаружения, линейный диапазон). Изучены процессы извлечения маркеров из различных типов конструкционных материалов, дана оценка матричных эффектов и степеней извлечения для каждого контролируемого соединения. Для случаев положительных результатов обнаружения маркеров конверсии

VR разработана методика измерения массовой концентрации VR и его наиболее токсичного продукта S-[(2-диэтиламино)этил]метилфосфонотиоата, основанная на сочетании методов ВЭЖХ-МС/МС и масс-спектрометрии высокого разрешения.

В плане **научной новизны** следует отметить предложенный соискателем оригинальный подход к одновременному скринингу и обнаружению 11 важнейших ретроспективных маркеров загрязнения фосфорорганическими токсичными химикатами, позволяющий в рамках одного анализа определять полярные и неполярные соединения.

Для выбранных аналитов изучено влияние типа конструкционного материала и условий экстракции на уровень матричных эффектов при определении в поверхностных и глубинных образцах маркеров ФТХ.

На основе полученных результатов была разработана и аттестована методика определения VR и S-[(2-диэтиламино)этил]метилфосфонотиоата в смывах с поверхностей и измельченных твердых пробах конструкционных материалов с диапазонами измерений от  $5 \times 10^{-7}$  до  $5 \times 10^{-4}$  мг/дм<sup>2</sup> для смывов и от  $25 \times 10^{-6}$  до  $25 \times 10^{-4}$  мг/кг для фрагментов строительных конструкций.

**Практическая значимость** научного исследования заключается в разработке системы химико-аналитического контроля объектов, контактировавших с фосфорорганическими токсичными химикатами. Предложены процедуры оценки уровня загрязнения конструкционных материалов высокотоксичными соединениями и продуктами их разложения.

Результаты работы были внедрены в практическую деятельность лабораторий, занимающихся контролем в области неприменения и ликвидации химического оружия, благодаря разработке и аттестации методики количественного определения извлекаемых форм VR и приоритетного продукта его гидролиза S-[(2-диэтиламино)этил]метилфосфонотиоата в смывах и измельченных пробах конструкционных материалов на уровне гигиенического норматива, установленного для VR.



## Достоверность и обоснованность результатов работы

подтверждается существенным объемом экспериментальных исследований, значимостью выборки анализируемого материала, использованием современных методов исследования и статистической обработки полученных данных, согласованностью теоретически ожидаемых и экспериментально полученных данных.

Соискателем по результатам диссертационного исследования опубликовано 5 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ и индексируемых в Web of Science и Scopus, а также 6 тезисах докладов в материалах научных конференций.

При внимательном ознакомлении с авторефератом и текстом диссертации к соискателю возникли следующие вопросы и замечания:

1. В работе ставилась задача разработки подхода к совместному ВЭЖХ-МС/МС обнаружению выбранных ретроспективных маркеров загрязнения фосфорорганическими токсичными химикатами. Выбранная в качестве оптимальной неподвижная фаза Gemini-NX 3 $\mu$  C18 не обеспечивает приемлемого удерживания трех наиболее полярных соединений. Недостаточное отделение аналитов от зоны элюирования неудерживаемых компонентов неизбежно приводит к матричным эффектам и снижению воспроизводимости анализа. Возникает вопрос, если есть необходимость определения сильно отличающихся по полярности соединений за один анализ, то почему выбрана классическая неполярная октадецильная неподвижная фаза и не рассматривались неподвижные фазы со смешанным механизмом удерживания (например, ОФ ВЭЖХ + хроматография гидрофильных взаимодействий + ионный обмен)?

2. Для смыва и экстракции конструкционных материалов в работе выбраны два наиболее распространенных органических растворителя – метиловый спирт и ацетонитрил. Для большинства аналитов наблюдается степень извлечения 20–30%. Пробовали ли в ходе работы добавки, например,

муравьиной кислоты в экстрагент для повышения эффективности извлечения или работали только с чистыми растворителями?

3. Может ли автор пояснить утверждение, что «анализ на хроматомасс-спектрометре высокого разрешения в режиме мониторинга параллельных реакций позволяет получать масс-спектр в более широком диапазоне  $m/z$ » применительно к данному исследованию?

4. Автор использует очень близкие друг к другу формулировки к подписям рисунков 15–22, указывая, что приведены результаты и для спирта, и для ацетонитрила. В то же время ряд рисунков содержат данные лишь по одному экстрагенту (рис 21, 22), это вносит некоторые сложности в понимание представленных данных.

5. В работе периодически используется не совсем корректная терминология. Согласно утверждённому перечню, правильнее использовать «ион-предшественник», «ХИАД», «ИЭР» вместо «прекурсор-ион», «APCI», «ESI», соответственно.

Представленные вопросы и замечания носят уточняющий и рекомендательный характер и не влияют на общее положительное впечатление и значимость полученных результатов диссертационного исследования.

**Диссертационная работа «ВЭЖХ-МС/МС определение маркеров контаминации конструкционных материалов фосфорорганическими химикатами» соответствует требованиям "Положения о порядке присуждения ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г. (в ред. постановления Правительства РФ от 11.09.2021 № 1539), а ее автор Ленинский М.А. заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2 – Аналитическая химия.**

Отзыв подготовлен директором Центра коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» САФУ, кандидатом химических наук Косяковым Дмитрием Сергеевичем и главным научным сотрудником ЦКП



НО «Арктика» САФУ, доктором химических наук Ульяновским Николаем Валерьевичем.

Отзыв заслушан и одобрен на заседании Центра коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова, протокол №7 от 7 сентября 2022 г.

Директор ЦКП НО «Арктика» САФУ  
кандидат химических наук, доцент

Д.С. Косяков

Подпись Косякова Д.С. заверяю:  
ученый секретарь, кандидат медицинских наук,  
доцент

Е.Б. Раменская

Главный научный сотрудник  
ЦКП НО «Арктика» САФУ  
доктор химических наук

Н.В. Ульяновский

Подпись Ульяновского Н.В. заверяю:  
ученый секретарь, кандидат медицинских наук,  
доцент



Е.Б. Раменская

Сведения о ведущей организации:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Северный (Арктический) федеральный университет имени М. В. Ломоносова» (САФУ имени М.В. Ломоносова)

163002. Россия, г. Архангельск, набережная Северной Двины, д. 17.  
Т./факс: 28-75-67(факс), 21-89-79, [rector@narfu.ru](mailto:rector@narfu.ru), [public@narfu.ru](mailto:public@narfu.ru); сайт:  
<https://narfu.ru/>