

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Ульяновского Николая Валерьевича «**Определение 1,1-диметилгидразина и продуктов его трансформации методами тандемной хроматомасс-спектрометрии**», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 — Аналитическая химия

Актуальность поставленной в диссертационной работе Ульяновского Н.В. цели и решаемых задач не вызывает сомнений. 1,1-диметилгадразин является веществом первого класса опасности и представляет существенную угрозу экологическому состоянию для территорий падения отработанных частей ракет-носителей. Помимо этого, при деградации в окружающей среде, НДМГ способен давать широкий круг не менее токсичных соединений, например, нитрозодиметиламин. Адекватная оценка экологического состояния окружающей среды связана с существующими методами извлечения и определения экотоксикантов в различных объектах окружающей среды. Учитывая сложность таких объектов и, особенно, торфяных почв, развитие подходов к чувствительному и селективному определению высокотоксичных компонентов ракетного топлива и продуктов их трансформации в природных объектах, основанных на применении методов тандемной хроматомасс-спектрометрии является перспективной аналитической задачей.

Диссертационная работа состоит из семи глав.

В обзоре литературы представлены основные свойства несимметричного диметилгидразина, дана характеристика поведения данного соединения при попадании в окружающую среду, рассмотрены основные методы определения гидразинов и основных продуктов их трансформации. Особое внимание уделено хроматографическим и хроматомасс-спектрометрическим методам, дана характеристика существующих способов извлечения аналитов. Обоснована перспективность применения для определения 1,1-диметилгидразина и продуктов его трансформации методов тандемной масс-спектрометрии, позволяющих повысить селективность и чувствительность при анализе сложных объектов.

В главе 2 приведена достаточно подробная характеристика используемого оборудования, реагентов и материалов, объектов исследования. Описаны применяемые методы и методики исследования.

В главе 3 предложен новый подход к идентификации продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина в почвах, основанный на использовании термодесорбции непосредственно из исследуемого субстрата с последующим анализом состава продуктов десорбции, получаемых при различных температурах, методом газовой хроматографии/масс-спектрометрии. На основании полученных результатов обоснованно выбран круг целевых соединений, определение которых в почвах представляет наибольший интерес.

В главах 4-6 предложены подходы к определению 1,1-диметилгидразина

и продуктов его трансформации при их совместном присутствии методами ВЭЖХ-МС/МС и ГХ-МС/МС. С этой целью изучены масс-спектры аналитов, получаемые при ионизации электронами, а также электрораспылением и химической ионизации при атмосферном давлении. Рассмотрены направления диссоциации исследуемых соединений, активированной соударениями. На этой основе выбраны аналитические и подтверждающие ионные переходы для детектирования аналитов в режиме мониторинга заданных реакций, оптимизированы условия масс-спектрометрического детектирования. Серьезное внимание автором диссертации уделено выбору и оптимизации условий хроматографического разделения 1,1-диметилгидразина и родственных соединений. При этом исследовалось сочетание с тандемным масс-спектрометрическим детектированием как хорошо проработанного к настоящему времени метода ионной хроматографии, так и перспективного и находящего все более широкое применение в аналитической практике метода гидрофильной хроматографии. Соискателем убедительно показана возможность высокоэффективного разделения 1,1-диметилгидразина и шести его продуктов трансформации на цвиттерионной неподвижной фазе, изучено влияние условий проведения анализа на факторы удерживания аналитов и чувствительность масс-спектрометрического детектирования.

Автор убедительно показал, что для определения компонентов, не имеющих аминогруппу и обладающих высокой летучестью, предпочтительно использование метода газовой хроматографии/тандемной масс-спектрометрии. Это позволило разработать способ совместного определения 1,1-диметилгидразина и семи продуктов его трансформации (нитрозодиметиламина, диметилформамида, диметилгидразида муравьиной кислоты, 1-метил-1-Н-1,2,4-триазола, метилгидразина, тетраметилтетразена и диметилгуанидина), на 1-2 порядка превосходящий по чувствительности известные в литературе подходы, время анализа при этом не превышает 12 минут.

В главе 7 диссертантом предложен способ извлечения из почв восьми продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина субкритическим ацетонитрилом. Установлены оптимальные условия проведения экстракции как для минеральных почв, так и для почв с высоким содержанием органических веществ. Показано, что для достижения высоких степеней извлечения из торфа необходима нейтрализация кислых групп, установлено оптимальное соотношение щелочь/торф, позволяющее достичь степеней извлечения более 75% для всех исследуемых аналитов.

Проведена апробация предлагаемых подходов к извлечению и тандемному хроматомасс-спектрометрическому определению на реальных объектах, отобранных в районе падения отработанных частей ракет-носителей.

Выводы, сделанные автором в диссертационной работе, полностью соответствуют поставленным целям и задачам, адекватно отражают полученные результаты.

Научная новизна. Научная новизна работы не вызывает сомнений,

автором предложены новые и оригинальные подходы к селективному и высокочувствительному определению широкого круга экотоксикантов в объектах окружающей среды.

Практическая значимость. Диссертационная работа имеет как теоретическое, так и практическое значение. Полученные данные по условиям масс-спектрометрического анализа гидразинов и поведению их в торфяных почвах могут быть использованы при организации на современном уровне экологического мониторинга территорий, подверженных воздействию ракетно-космической деятельности.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 5 статей в российских и зарубежных журналах (в том числе 4 статьи в журналах, индексируемых в базах Web of Science и Scopus) и 6 тезисов докладов. Сделанные публикации достаточно полно отражают основные результаты диссертационной работы.

Автореферат. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

В качестве важнейших положительных сторон диссертационной работы следует отметить большой объем выполненной экспериментальной работы, применение целого комплекса современных хроматомасс-спектрометрических методов исследования, новизну используемых подходов, большую практическую значимость полученных результатов. Диссертация и автореферат написаны хорошим научным языком, полученные экспериментальные данные и результаты работы представлены в качественно оформленных таблицах и иллюстрациях.

Замечания:

1. Автором не обосновано, почему для установления круга продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина методом газовой хромато-масс-спектрометрии использовалась слабополярная неподвижная фаза HP-5MS, являющаяся не лучшим выбором для разделения высокополярных гидразинов;
2. Из **Главы 2** и **Главы 7** работы не ясно, сколько времени выдерживались образцы почвы после внесения в них растворов изучаемых компонентов с известной концентрацией. Проводилась ли экстракция непосредственно после загрязнения, либо спустя определенное время? Не мог ли тогда длительный контакт довольно реакционноспособных соединений с органическим веществом почвы приводить к искажению получаемых результатов, вызванному протеканием химических превращений?
3. В **Главе 7** диссертационной работы, посвященной разработке способа извлечения продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина из почв,

используется добавка воды в экстрагент при экстракции торфа, которая позволяет увеличить растворимость щелочи в ацетонитриле и, соответственно, повысить эффективность нейтрализации кислых групп органической составляющей. Тем не менее соискателем не уделено внимание отрицательному влиянию воды на хроматографическую колонку, вода может элюироваться одновременно с анализируемыми компонентами, негативно влияя на хроматографическое разделение, воспроизводимость и, следовательно, на получаемые результаты.

В целом диссертация Ульяновского Н.В. «Определение 1,1-диметилгидразина и продуктов его трансформации методами тандемной хроматомасс-спектрометрии» представляет собой цельное, завершенное исследование и соответствует критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия.

Официальный оппонент

Заведующий лабораторией физико-химических основ хроматографии и хромато-масс-спектрометрии
ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН»
д.х.н., профессор

А.К. Буряк

Подпись официального оппонента заверяю:
Ученый секретарь к.х.н.

И.Г. Варшавская

Федеральное государственное бюджетное учреждение наук «Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН»
119071, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4
Лаборатория физико-химических основ хроматографии и хромато-масс-спектрометрии, Буряк А.К. - д.х.н. 02.00.04 – «физическая химия».
Тел. +7 (495) 952-0065
e-mail: AKBuryak@ipc.rssi.ru, akburyak@mail.ru