

УТВЕРЖДАЮ:



Ректор ФГБОУ ВПО
«Кубанский государственный
университет»

М.Б. Астапов

2015 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации федерального государственного бюджетного образовательного учреждения «Кубанский государственный университет» на диссертацию Ульяновского Николая Валерьевича «Определение 1,1-диметилгидразина и продуктов его трансформации методами тандемной хроматомасс-спектрометрии», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия.

Оценка актуальности темы диссертационной работы

В качестве объектов исследования использованы образцы торфяных почв, отобранные в районах падения отделяющихся частей ракет-носителей, расположенный на Севере РФ, а также природные воды. Целью диссертационной работы являлась разработка методов и подходов для эффективного, высокочувствительного и селективного определения в объектах окружающей среды несимметричного диметилгидразина и ряда продуктов его трансформации, основанных на применении тандемной хроматомасс-спектрометрии.

Несимметричный диметилгидразин (НДМГ) и его производные являются чрезвычайно токсичными веществами первого класса опасности и обладают способностью накапливаться в природных экосистемах, а также образовывать в процессе разложения других высокотоксичных и канцерогенных продуктов. НДМГ рассматривается как один из основных суперэкоотоксикантов, обуславливающих существенное воздействие всей ракетно-космической отрасли на окружающую среду. В большей степени данный вид ракетного топлива загрязняет стартовые комплексы космодромов и прилегающие территории за счет возможности утечек и проливов топлива в процессе заправки и падения ракет-носителей. С учетом высокого уровня воздействия этого вещества на окружающую среду весьма

актуальны проблемы экоаналитического мониторинга НДМГ и продуктов его разложения на различные природные объекты. Для своевременной оценки их воздействия большое значение имеет создание новых подходов, методов и методик идентификации и определения высокотоксичных компонентов ракетного топлива и продуктов их трансформации для совершенствования системы экологического мониторинга и оценки воздействия на экосистемы ракетно- космической отрасли.

Новизна исследований и полученных результатов

Важным достижением проведенных исследований является факт установления круга веществ, образующихся при деградации 1,1-диметилгидразина в торфяных почвах, специфичных для районов падения отделяющихся частей ракет-носителей, расположенных на Севере РФ.

Для высокочувствительного определения 1,1-диметилгидразина и продуктов его трансформации (нитрозодиметиламина, диметилформамида, диметилгидразида муравьиной кислоты, 1-метил-1-Н-1,2,4-триазола, метилгидразина, тетраметилтетразена и диметилгуанидина) предложено сочетание метода ионохроматографического разделения с tandemным масс-спектрометрическим детектированием. Соискателем изучены процессы диссоциации, активированной соударениями, 1,1- диметилгидразина и основных продуктов его трансформации.

Интересен подход, в котором соискатель для разделения НДМГ и родственных соединений предложил использование цвиттерионного сорбента в режиме гидрофильной хроматографии в сочетании с tandemным масс-спектрометрическим детектированием. Установлены закономерности удерживания гидразинов и родственных соединений на гидрофильных неподвижных фазах, оптимизированы условия хроматомасс- спектрометрического анализа.

Несомненный интерес представляет использование соискателем метода газовой tandemной хроматомасс-спектрометрии для одновременного определения круга веществ, насчитывающего восемь компонентов (диметилгидразоны формальдегида, ацетальдегида, 2-фуральдегида, тетраметилтетразен, нитрозодиметиламин, диметилформаимид, 1-метил-1Н-1,2,4-триазол, диметилгидрид муравьиной кислоты), являющихся продуктами трансформации 1,1-диметилгидразина.

Представляют несомненный интерес полученные результаты по применению метода жидкость-жидкостной экстракции аналитов из природных вод с использованием техники высаливания в качестве пробоподготовки для ГХ-МС/МС определения продуктов трансформации НДМГ.

Ульяновским Н.В. предложен оригинальный подход по экспрессному высокоэффективному извлечению подвижных форм основных продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина из почв с использованием субкритического ацетонитрила для их ускоренной экстракции. Показана возможность сочетания данного подхода с анализом экстрактов методами тандемной хроматомасс-спектрометрии. Предложенные методы и подходы применены для анализа реальных объектов – образцов торфяной болотной почвы и воды, отобранных в местах падения первых ступеней ракет-носителей. Показано, что в исследованных образцах среди продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина преобладают диметилформамид и 1-метил-1Н-1,2,4-триазол.

Значение результатов диссертации для науки и производства

Соискателем предложены оригинальные методики одновременного определения 1,1-диметилгидразина и продуктов его трансформации, характеризующиеся высокой чувствительностью и селективностью по сравнению с методами ВЭЖХ-МС и ГХ-МС. Предложенные подходы апробированы для анализа реальных объектов – образцов торфяной болотной почвы и воды.

Важным достижением диссертационного исследования является с научной и практической точки зрения является получение данных по условиям масс-спектрометрического анализа гидразинов и поведению их в торфяных почвах, которые могут быть использованы при разработке новых подходов к проведению экологического мониторинга территорий, подверженных воздействию ракетно-космической деятельности. Помимо этого, полученные результаты могут быть применены при проведении прикладных исследований и разработок, направленных на организацию системы экологического мониторинга обширных территорий (районов падения), используемых для приема отработанных частей ракет-носителей, содержащих высокотоксичное топливо; организацию контроля загрязнения объектов окружающей среды вблизи стартовых комплексов

российских космодромов; организацию системы экспрессного контроля степени загрязнения окружающей среды при возникновении и ликвидации последствий аварийных ситуаций, связанных с разливами высокотоксичного ракетного топлива при его производстве, транспортировке и заправке ракет-носителей.

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа изложена на 148 страницах машинописного текста, включая введение, обзора литературы, шести глав экспериментальной части, общих выводов, содержит 50 рисунков и 34 таблицы, в списке цитируемой литературы 158 источников.

В первой главе описаны свойства 1,1- диметилгидразина, представлены основные механизмы и пути трансформации экотоксиканта при попадании в объекты окружающей среды. Дана характеристика поведения НДМГ в почвах, приведены современные представления о формах существования данного соединения в почвах, загрязненных высокотоксичным ракетным топливом. Систематизированы данные о круге веществ, образующихся при деградации 1,1-диметилгидразина. Обобщена информация по способам определения гидразинов и основных продуктов их трансформации в различных природных объектах, показана доминирующая роль в данном вопросе хроматографических методов. Особое внимание уделено сочетанию хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием, характеризующееся большей чувствительностью и селективностью. Приведены данные об извлечении из почв соединений, являющихся продуктами деградации НДМГ. Отмечены достоинства и недостатки подходов к определению 1,1-диметилгидразина и продуктов его трансформации. Указано на отсутствие работ, посвященных применению тандемной хроматомасс-спектрометрии для высокочувствительного и одновременного определения гидразинов и родственных им соединений, несмотря на бесспорную перспективность таких подходов.

Во второй главе перечислены аппаратура, материалы и реагенты, использованные в работе, приведено описание методик (техники) выполнения эксперимента, объекты исследования.

В третьей главе представлены результаты установления круга соединений, образующихся при контакте несимметричного диметилгидразина с почвами, основу которых составляют органические вещества. Рассмотрен вариант термодесорбции аналитов из твердой фазы с последующим ГХ-МС анализом, рассмотрены основные продукты превращения НДМГ.

Четвертая глава посвящена выбору условий совместного определения 1,1-диметилгидразина и продуктов его трансформации (НДМА, ДМФА, ДМГМК, МТ, МГ, ТМТ и ДМГУ) методом ионной хроматографии с tandemным масс-спектрометрическим детектированием. Изучена ионизация аналитов в условиях ионизации ЭРИ и ХИАД. Установлено, что преобладающими процессами при диссоциации аналитов, активированной соударениями, являются потеря метильных групп, отщепление аммиака (НДМГ, МГ, ДМГУ), гидроксильной группы (НДМА), карбонильной группы (ДМФА), а в случае ТМТ и ДМГМК – разрыв одинарной и двойной связей между атомами азота. 1-метил-1,2,4-триазол подвергается разрушению с разрывом двух связей в кольце. Выбраны аналитические и подтверждающие ионные переходы для каждого изучаемого соединения.

Пятая глава диссертации посвящена разработке подхода к одновременному определению НДМГ и продуктов его трансформации (НДМА, ДМФА, МТ, ДМГУ, МГ и ТМТ) методом гидрофильной хроматографии/танDEMной масс-спектрометрии (HILIC-МС/МС). Проведена оценка возможности разделения аналитов на различных типах неподвижных фаз. Изучено влияние состава подвижной фазы на удерживание и разделение аналитов, концентрации ацетонитрила в элюенте в диапазоне от 75 до 90%. Обнаружено, что времена выхода для ДМФА, МТ, НДМА и ТМТ слабо зависят от состава подвижной фазы, при этом для них характерны низкие факторы удерживания ($k' \leq 1$). Алкилгидразины и ДМГУ, напротив, характеризуются сильным удерживанием, а также резким возрастанием величин k' при увеличении содержания органического растворителя в элюенте. Показано, что элюирование этих соединений происходит в обратном порядке по сравнению с ионохроматографическим разделением и коррелирует с наличием в структуре молекул гидрофобных групп. Рассмотрен механизм взаимодействия аналитов между водной стационарной и неводной подвижной фазами. Показано влияние содержания органического растворителя в элюенте на чувствительность масс-

спектрометрического детектирования.

В шестой главе представлены результаты разработки подхода к определению основных продуктов трансформации НДМГ (ДМГФ, ДМГА, ДМГФур, ТМТ, НДМА, ДМФА, ДМГМК, МТ) с использованием метода газовой тандемной хроматомасс-спектрометрии, обоснована необходимость ее применения для достижения поставленных целей, проведена оптимизация параметров тандемного масс-спектрометрического детектирования. Получены спектры ионизации электронами для каждого компонента. Зарегистрированы спектры диссоциации, активированной соударениями (ДАС), выбранных ионов-предшественников на трех уровнях энергии соударений (10, 20 и 30 эВ). Установлено, что образующиеся в ходе ДАС фрагментные ионы идентичны наблюдаемым в спектрах ИЭ продуктов трансформации НДМГ и отличаются соотношением интенсивностей соответствующих им пиков, зависящим от приложенной энергии соударений. Выбраны аналитические и подтверждающие ионные переходы, оптимизирована энергия соударений для достижения максимальной интенсивности сигналов в режиме МЗР. Подобраны условия хроматографического разделения, параметры ввода образцов и тип используемого лайнера. Изучено влияние растворителя пробы на времена удерживания компонентов, интенсивность и форму хроматографических пиков, а также на эффективность разделения аналитов. Показана возможность применения разработанной методики на реальном образце.

Седьмая глава диссертации посвящена разработке условий пробоподготовки для анализа образцов почв при определении подвижных форм основных продуктов трансформации 1,1- диметилгидразина (ДМГФ, ДМГА, ТМТ, НДМА, ДМФА, МТ, ДМГМК и ДМГФур) методом ГХ-МС/МС. Предложен подход, основанный на ускоренной экстракции из почв субкритическим ацетонитрилом (ASE). Проведена оптимизация процедуры экстракции на двух образцах почв: песчаной и торфяной.

Достоверность и надежность полученных соискателем основных результатов диссертационной работы сомнений не вызывают. Представленные в работе аналитический обзор, результаты исследований, их обсуждение и обоснованность выводов выполнены на высоком научно-методическом уровне. Поставленная цель диссертационной работы достигнута, а задачи исследований успешно решены.

Тем не менее, по проделанной работе имеется ряд вопросов и замечаний:

1. В табл. 21 приведена оценка интерференций компонентов в ионном источнике, но они приведены для чистой смеси аналитов, а основной вклад в гашение ионизации, как правило, вкладывает анализируемая матрица. Проводились ли исследования матричных эффектов, оценивался ли вклад самого торфа в гашение ионизации и каким образом он учитывался при построении калибровочных кривых?

2. В табл. 26 приведены основные ионы, образующиеся в ходе электронной ионизации. Среди этих ионов присутствуют такие, как 73 и 44, которые могут также присутствовать и в качестве фоновых. Насколько сильно сказывалось влияние фона на получаемый результат?

3. Традиционно MS^2 называются спектры, полученные с использованием ионной ловушки, а в случае применения соударительной диссоциации, вероятно, будет уместнее использовать сокращение MS/MS .

4. В табл. 27 приведены ионы-прекурсоры и ионы-продукты, используемые в режиме MRM. Для ДМГФ в качестве иона-продукта использован ион с m/z 71, в то время, как ион-прекурсор имеет m/z 72. Проводились ли процедура настройки прибора и дальнейшее периодическое отслеживание стабильности шкалы масс, в том числе в режиме МЗР, с целью повышения точности и надежности процедуры анализа?

5. В случае получения малоинформативных спектров электронной ионизации (табл. 27), зачастую рекомендуется предварительная дериватизация аналитов с целью получения выраженного молекулярного иона или более информативных фрагментов. В случае, когда это невозможно, некоторые авторы используют «переход на себя» при небольших энергиях соударений. Хотелось бы уточнить, из каких рассуждений и каким способом интерпретации пользовался соискатель при обсуждении малоинформативных спектров электронной ионизации?

6. В работе отсутствует информация о допустимых отклонениях от соотношений интенсивностей ионных переходов, приведенных в таблицах (например, табл. 28), каковы допустимые отклонения времени удерживания от приведенных в таблице?

7. В диссертационной работе отсутствует информация об изменении состава экстракта и количестве соэкстрактивных веществ, образующихся в случаях применения субкритической экстракционной пробоподготовки по сравнению с традиционными способами.

Сделанные замечания носят частный характер и не отражаются на общей высокой оценке выполненного исследования. Все основные результаты, выводы и рекомендации рецензируемой работы Николая Валерьевича Ульяновского обоснованы достаточно высоким теоретическим и экспериментальным уровнем проведенных исследований. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 11 научных работах, из них 5 статей в изданиях, входящих в перечень ВАК, 6 тезисов докладов, материалы исследований обсуждены на профильных научно-технических конференциях.

Структура и объем диссертационной работы, выводы и рекомендации, опубликованные соискателем, научные статьи, а также автореферат полностью отражают и подтверждают научные положения, рассматриваемые в данной диссертации.

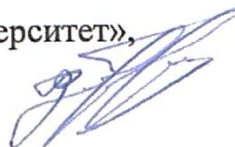
Рекомендации по использованию результатов диссертационной работы

Полученные диссертантом результаты могут быть использованы при разработке методик анализа и выполнении измерений состава сложных экологических объектов и представляют научный интерес для специалистов в области аналитической химии (ГЕОХИ РАН, МГУ, ИОНХ РАН и др.), занимающихся вопросами экологического мониторинга (ЦЛАТИ Минприроды РФ, испытательные центры, профильные отраслевые и ведомственные лаборатории).

По уровню научной новизны, практической значимости и объему выполненных исследований диссертационная работа Николая Валерьевича Ульяновского соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к научно-квалификационной работе на соискание ученой степени кандидата химических наук, а её автор заслуживает присуждения искомой степени по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Отзыв заслушан и обсужден на совместном заседании кафедры аналитической химии и УНПК «Аналит» ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет» (протокол № 1 от 1 сентября 2015 г.).

Зав. кафедрой аналитической химии
ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет»,
д-р хим.наук, профессор



З.А. Темердашев

350040 Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149,

E-mail: analyt@chem.kubsu.ru

