

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Родина Игоря Александровича
«Обнаружение продуктов трансформации отравляющих веществ в биологических
объектах и объектах окружающей среды методом жидкостной хромато-масс-
спектрометрии»,
представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности
02.00.02 – Аналитическая химия

Разработка методов обнаружения продуктов трансформации отравляющих веществ в биологических и природных объектах осложнена необходимостью обнаружения малых количеств аналитов и сложным составом объектов. В хроматографической практике для решения указанной проблемы используется гибридный метод высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ВЭЖХ-МС, ВЭЖХ-МС/МС), который характеризуется высокой селективностью и чувствительностью, а также позволяет получать большой объем масс-спектрометрических данных в ходе одного анализа, что обеспечивает высокую его достоверность. Актуальной задачей является создание фундаментальных подходов к разработке методик обнаружения отравляющих веществ, основанных на закономерностях ВЭЖХ-МС, обусловленных физико-химическими свойствами аналитов.

Для решения указанной задачи ранее использовались преимущественно методы ГХ-МС и ГХ-МС/МС, существенным ограничением которых была невозможность прямого обнаружения высокополярных продуктов превращения отравляющих веществ. Особые трудности испытывали данные методы при анализе сложных биологических и природных образцов. Методы ВЭЖХ-МС и ВЭЖХ-МС/МС позволяют решить указанную проблему, тем самым проводить более экспрессное и чувствительное определение указанных веществ в сложных матрицах.

Работа Родина И.А. связана с изучением и развитием методических основ высокочувствительного обнаружения и определения органических и элементарноорганических соединений высокой полярности, являющихся продуктами трансформации ОВ, в биологических материалах и объектах окружающей среды с использованием метода жидкостной хромато-масс-спектрометрии с различными способами ионизации в вариантах одномерной и тандемной масс-спектрометрии.

Диссертация Родина И.А. имеет **традиционную структуру** и включает введение, обзор литературы, пять глав с обсуждением полученных результатов, выводы и список цитируемой литературы. Работа содержит большое количество иллюстративного материала, что облегчает понимание и анализ полученных результатов и найденных закономерностей.

Обстоятельный аналитический **обзор литературы** в полной мере отражает современное состояние исследований, посвященных обнаружению и определению основных классов ОВ (нервно-паралитических ОВ, сернистых и азотистых ипритов, мышьяк-содержащих ОВ) и продуктов их разложения в объектах окружающей среды и биологических жидкостях живых организмов методами ВЭЖХ и ГХ. Качество выполненного аналитического обзора литературных данных подтверждается большим числом цитированных в нём работ, половина из которых охватывает период с 2000 года.

Научная новизна проведенных исследований и полученных результатов определяется совокупностью новых полученных данных о закономерностях формирования масс-спектров первого и второго порядка электрораспылительной и химической ионизации при атмосферном давлении ряда О-алкилметилфосфоновых кислот, алкилфосфоновых кислот, диалкилтауринов, метилфосфонотионатов, тиодигликолевой кислоты, ряда продуктов ферментативного превращения иприта (β -лиазные аддукты), хлорвиниларсоновой и хлорвиниларсонистой кислот; удерживания в условиях обращенно-фазовой хроматографии О-алкилметилфосфоновых кислот, алкилфосфоновых кислот, диалкилтауринов, метилфосфонотионатов, тиодигликолевой кислоты, ряда продуктов ферментативного превращения иприта (β -лиазные аддукты), хлорвиниларсоновой и хлорвиниларсонистой кислот; протекания реакций взаимодействия алилфосфоновых кислот с п-бромфенацилбромидом. Автором предложена схема высокочувствительного определения метилфосфоновой кислоты в варианте гидрофильной ВЭЖХ-МС/МС в виде производного с п-бромфенацилбромидом. Предложены хромато-масс-спектрометрические подходы для изучения закономерностей выведения метаболитов зарина, зомана, VX и люизита на примере лабораторных животных (образцы крови и мочи). Автором

впервые предложен способ обнаружения хлорвиниларсоновой и хлорвиниларсонистой кислот в объектах окружающей среды методом капиллярного электрофореза, установлены закономерности разделения диалкилтауринов в условиях капиллярного зонного электрофореза и предложены схемы их обнаружения в объектах окружающей среды. Показана возможность существенного упрощения пробоподготовки образцов мочи и плазмы крови.

Практическая значимость представленной работы заключается в том, что Родиным И.А. предложен ряд подходов, направленных на развитие метода ВЭЖХ-МС(/МС), в которых особое внимание уделено повышению чувствительности и экспрессности анализа. Предложены способы быстрой пробоподготовки образцов биологических материалов (кровь, моча), объектов окружающей среды (почвы и воды) обеспечивающие воспроизводимость и правильность анализа. Предложен путь унификации условий определения продуктов трансформации ОВ основанный на использовании упрощенной пробоподготовки, простых хроматографических систем с подвижными фазами фиксированного состава и использовании распространенных типов хроматографических колонок. Разработанные автором способы успешно прошли апробацию во время проведения официальных и тренировочных межлабораторных испытаний Организации по Запрещению Химического Оружия в 2010-2015 гг.

Работа прошла **успешную апробацию**. Результаты и выводы диссертации доложены и обсуждены на представительных международных, российских и региональных конференциях. Автор диссертации неоднократно выступал с устными сообщениями на профильных конференциях как в нашей стране, так и за рубежом. По материалам диссертации опубликовано 17 статей в изданиях аналитической и физико-химической направленности, в журналах, рекомендованных ВАК РФ. Общее число тезисов докладов на конференциях различного уровня насчитывает свыше 20 наименований. За цикл своих работ Родин И.А. в 2016 году был удостоен молодежной премии Научного совета РАН по аналитической химии.

Работа Родина И.А. хорошо структурирована, подробно изложена и аккуратно оформлена. **Автореферат и публикации полностью отражают содержание**

диссертации, соответствующей паспорту научной специальности 02.00.02 – Аналитическая химия.

Диссертационная работа Родина И.А. не лишена отдельных **недостатков**:

1. Представив подробный литературный обзор, автор не делает по нему заключения, из которого вытекала бы цель работы.
2. Проводя хромато-масс-спектрометрическое обнаружение, автор уделяет меньшее внимание хроматографической идентификации, чем масс-спектральной.
3. Автором разработаны актуальные методики обнаружения метаболитов ОБ, но не приводятся рекомендации по их использованию в сравнении с уже существующими.

В целом работа изложена грамотно, читается с интересом, легко воспринимается. Объем и качество научных результатов заслуживают высокой оценки, подтверждены публикациями в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК и соответствующих научной специальности. Сделанные замечания не снижают общей, безусловно, положительной оценки диссертационного исследования Родина И.А. и могут по ряду позиций рассматриваться как элемент научной дискуссии.

Результаты работы могут быть использованы в проведении научных исследований в Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова (г. Москва), Санкт-Петербургском государственном университете (г. Санкт-Петербург), Приволжском (Казанском) федеральном университете (г. Казань), Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (г. Москва), Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (г. Москва), Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, РХТУ им. Д.И. Менделеева, а также в практике работы экспертных, надзорных организаций и учреждений здравоохранения, например, Мосэкомониторинга, Российском центре судебно-медицинской экспертизы, ФГУП «Научно-исследовательский институт гигиены, профпатологии и экологии человека» ФМБА России, ФГУП «ГосНИИОХТ», Военном университете радиационной, химической и биологической защиты .

Диссертационная работа Родина Игоря Александровича «Обнаружение продуктов трансформации отравляющих веществ в биологических объектах и объектах окружающей среды методом жидкостной хромато-масс-спектрометрии» по объему и качеству выполненных исследований, актуальности поставленной задачи, новизне, достоверности и научной обоснованности полученных результатов и выводов полностью соответствует требованиям пункта 9 "Положения о присуждении ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года №842, как научная работа, в которой содержится решение задач, имеющих важное значение для развития методических основ высокочувствительного обнаружения органических и элементарноорганических соединений высокой полярности, являющихся продуктами трансформации отравляющих веществ в биологических материалах и объектах окружающей среды с использованием жидкостной хромато-масс-спектрометрии, а сам диссертант Родин И.А. заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия.

27 декабря 2016 г.

Директор Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
доктор химических наук, профессор
Алексей Константинович Буряк
119071, Москва, Ленинский пр-т, д.31, корп. 4
тел. 8495 9520065, E-mail: akburyak@mail.ru



А.К. Буряк

В диссертационный совет Д 501.001.88
при федеральном государственном бюджетном
образовательном учреждении высшего образования
«Московский государственный университет имени
М.В. Ломоносова»
от Буряка Алексея Константиновича

Настоящим даю согласие выступить официальным оппонентом на защите диссертации Родина Игоря Александровича на тему: «Обнаружение продуктов трансформации отравляющих веществ в биологических объектах и объектах окружающей среды методом жидкостной хромато-масс-спектрометрии», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.02 — Аналитическая химия.

О себе сообщаю следующие сведения:

1. Буряк Алексей Константинович, гражданин РФ.
2. Доктор химических наук (02.00.04 – Физическая химия),
3. Профессор
4. Директор ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН».
5. Адрес места работы:
119071, г. Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4; ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН».
Телефон: 8 (495) 330-19-29.
Адрес электронной почты: AKBuryak@ipc.rssi.ru
6. Основные работы по профилю оппонируемой диссертации:
 - Белоусова З.П., Осянин В.А., Пурьгин П.П., Варфоломеева В.В., Ульянов А.В., Буряк А.К. Термодесорбционное масс-спектрометрическое исследование изомерных производных N-азолилметилбензойных кислот. Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т. 11. № 3. С. 300-308.
 - Чамян К.Р., Парамонов С.А., Ревельский И.А., Буряк А.К. Анализ пентоксифиллина методом масс-спектрометрии с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией. Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т.11. № 5. С. 641-648.
 - Островская В.М., Серeda В.В., Прокопенко О.А., Буряк А.К., Сергеев С.М., Столяров И.П. Индикаторные трубки для определения антидетонационных присадок в автомобильных бензинах. Химия и технология топлив и масел. 2013. Т. 579. № 5. С. 49-52.
 - Белякова Л.Д., Буряк А.К., Ларионов О.Г. Хроматография - метод исследования химии поверхности и процессов на межфазных границах. Физикохимия поверхности и защита материалов. 2013. Т. 49. № 6. С. 551.
 - Буряк А.К., Сердюк Т.М. Хромато-масс-спектрометрия в ракетно-космической отрасли. Успехи химии. 2013. Т. 82, № 4, С. 366-392.
 - Гончарова И.С., Буряк А.К., Худяков С.А. Методы жидкостной хроматографии и масс-спектрометрии в исследовании продуктов трансформации пластификаторов противоморозных добавок в бетон, образующихся в процессе эксплуатации. Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50. № 1. С. 99-108.
 - Зенкевич И.Г., Ульянов А.В., Голуб С.Л., Буряк А.К. Хроматографическая составляющая идентификации продуктов превращений 1,1-диметилгидразина в присутствии серы. Журнал общей химии. 2014. Т. 84. № 6. С. 923-931.
 - Островская В.М., Буряк А.К., Перегудов А.С., Ульянов А.В. Тетраденатные 5,7-дихлор-8-гидрокси- 2-хинолилгидразоны. Журнал общей химии. 2015. Т.85, № 3, стр. 618-621.

Доктор химических наук
02.00.04 – Физическая химия



А.К.Буряк