

О Т З Ы В

о диссертационной работе **Болотника Тимофея Александровича**
**“НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ОПРЕДЕЛЕНИЮ РАКЕТНЫХ КЕРОСИНОВ В
ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И РАСТЕНИЯХ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ
ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ”**,

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 02.00.02 – «Аналитическая химия»

Диссертационная работа Т.А. Болотника посвящена разработке способов чувствительного и селективного определения ракетных керосинов марок РГ-1 и Т-1 в воде, почве и зеленых частях растений (ЗЧР) с использованием метода газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС).

Фактически в РФ отсутствуют стандартные методики анализа, пригодные для целей экологического контроля и мониторинга состояния объектов окружающей среды территорий, подверженных воздействию ракетно-космической деятельности. Известно, что для получения достоверной информации о качественном и количественном составе индивидуальных компонентов, входящих в состав ракетных керосинов, наиболее подходит газовая хромато-масс-спектрометрия (ГХ-МС). При этом для проведения анализа объектов окружающей среды (вода, почва) и растений необходимо разработать способ пробоподготовки, позволяющий извлекать компоненты ракетных керосинов, одновременно обеспечивая повышение чувствительности их определения. **Актуальность** выполненной работы не вызывает ни малейших сомнений.

Автором работы выполнен комплекс систематических исследований, который позволил выбрать условия хроматографического определения и масс-спектрометрического детектирования компонентов ракетных керосинов; оценить возможности использования on-line комбинации метода газовой хромато-масс-спектрометрии со статическим парофазным анализом для идентификации и определения ракетных керосинов и других углеводородных топлив; оптимизировать экстракционные условия извлечения основных компонентов топлив без изменения их состава; разработать экспрессные способы определения ультрамалых содержаний ракетных керосинов в водах (на уровне $10^{-7}\%$) с использованием различных способов предварительного концентрирования; изучить процессы накопления керосиновых топлив растениями и разработать подходы к их определению в этих объектах. Исследование кинетики трансформации углеводородных топлив (УВТ) в почве и поиск соединений-маркеров, для идентификации УВТ позволили разработать алгоритмы идентификации УВТ в объектах окружающей среды (ООС).

Полученные автором результаты исследований подтверждают **научную новизну** выполненной работы, а часть исследований носит пионерский характер.

Оценивая **практическую значимость** диссертационной работы необходимо отметить, что Т.А. Болотник предложил ряд простых и экспрессных способов извлечения ракетных керосинов из ООС: статический ПФА, жидкостная экстракция, дисперсионно жидкость-жидкостная микроэкстракция, твердофазная экстракция, позволяющих количественно проводить извлечение определяемых топлив. Выполненные исследования позволили разработать 4 методики определения ракетных керосинов, используемые для анализа ООС и растений в районах падения ракет-носителей. По результатам исследований автором были найдены соединения-маркеры, позволяющие проводить оценку интервала времени после попадания топлива в окружающую среду и служить дополнительными критериями для идентификации УВТ.

По материалам диссертации опубликованы 3 статьи и 4 тезиса докладов.

Для получения указанных результатов автором применялись современное аналитическое оборудование (газовые хроматографы, оснащенные квадрупольными масс-спектрометрическими детекторами с источником электронной ионизации и устройствами для автоматического отбора жидких проб; для ввода жидких проб и равновесной паровой фазы) и материалы.

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, четырех глав экспериментальной части, общих выводов и списка цитируемой литературы. Материал изложен на 161 странице машинописного текста, содержит 45 рисунков и 58 таблиц. В списке цитируемой литературы 131 публикация.

Во **введении** сформулированы актуальность диссертационной работы, цели и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость.

В **Главе 1 «ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ»** систематизированы сведения о составе и физико-химических свойствах УВТ и экологических аспектах загрязнения объектов окружающей среды углеводородами. Отдельное внимание уделено описанию сравнительных характеристик стандартизованных методов определения нефтепродуктов и хроматографических методов определения углеводородов в ООС.

Автором проведен анализ литературы, касающейся описанию способов идентификации УВТ. Отмечено, что в настоящее время отсутствуют методические решения, в полной мере охватывающие область определения ракетных керосинов в водах, почвах и растениях.

Особое внимание уделено описанию способов пробоподготовки, пригодных для извлечения компонентов УВТ из ООС.

В **Главе 2 «УСЛОВИЯ И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА»** описаны используемые в работе реактивы и материалы. Подробно описаны оборудование и техника эксперимента, а именно: процедуры пробоподготовки водных образцов, образцов почв и растений с использованием жидкость-жидкостной экстракции, дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракции и твердофазной экстракции. Представлены условия хроматографического разделения основных компонентов углеводородных топлив и условия масс-спектрометрического детектирования.

В **Главе 3 «ВЫБОР УСЛОВИЙ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТОВ УВТ»** автором определены оптимальные условия газохроматографического разделения УВТ и выбраны условия масс-спектрометрического детектирования в режимах выделенных ионов и tandemной масс-спектрометрии.

Автором показано, что применение метода tandemной масс-спектрометрии для определения углеводородных топлив возможно только при наличии в их составе циклических соединений (декалина и его производных). Ациклические соединения: n-алканы и изопрены при ионизации в основном распадаются на фрагментные ионы, что не дает возможности определять данные соединения в режиме tandemной масс-спектрометрии с высокой чувствительностью.

Произведен выбор оптимальных условий парофазного анализа для определения ракетных керосинов. Описаны требования к выбору внутренних стандартов.

В **Главе 4 «РАЗРАБОТКА СПОСОБОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАКЕТНЫХ КЕРОСИНОВ В ПОЧВЕ»** содержится описание экспериментальных данных по извлечению УВТ из почв.

Показано применение жидкостной экстракции в различных вариантах подходящими растворителями. Выбраны оптимальные условия проведения жидкостной экстракции метанолом (объем экстрагента, время проведения процесса, условия проведения парофазного анализа экстракта). Доказано, что недостатки, связанные с неполным извлечением компонентов при использовании экстракции метанолом можно устранить путем анализа равновесной паровой фазы, отобранной непосредственно над образцом почвы. Описаны исследования по выбору температуры и времени термостатирования пробы, влияния природы почв на извлечение керосиновых топлив, влияния увлажнения образцов на

чувствительность определения. Выполнена оценка метрологических характеристик и апробация на реальных объектах.

Подобраны условия проведения жидкостной экстракции неполярным экстрагентом (тип экстрагента, объем экстрагента, время проведения экстракции, влияние природы почв на извлечение компонентов). Проведено сравнение предложенных способов определения УВТ.

Выполненные автором исследования показали, что для определения ракетных керосинов марок РГ-1 и Т-1 в почвах на низких уровнях содержания оптимальным вариантом является применение статического парофазного анализа с последующим газохроматографическим определением. Нижняя граница определяемых концентраций ракетных керосинов составляет 50 мг/кг, метод характеризуется высокой экспрессностью, простотой пробоподготовки и высокой воспроизводимостью результатов.

Для определения высоких содержаний (500 - 10 000 мг/кг) предложено применять жидкостную экстракцию, с последующим анализом экстракта методом ГХ-МС

В **Главе 5 «РАЗРАБОТКА СПОСОБОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАКЕТНЫХ КЕРОСИНОВ И ДРУГИХ УВТ В ПРИРОДНЫХ И ПИТЬЕВЫХ ВОДАХ»** описываются применение жидкость-жидкостной экстракции, дисперсионной жидкость-жидкостной микроэкстракции, твердофазной экстракции и парофазного анализа в сочетании с методом ГХ-МС.

Выполнена оценка метрологических характеристик масс-спектрометрического детектора. Показано, что применение жидкость-жидкостной экстракции хлористым метилом и анализом экстракта методом ГХ-МС может быть использован для анализа вод с высоким содержанием ракетных керосинов (от 0.1 мг/л).

Для всех предложенных способов к определению ракетных керосинов в воде (дисперсионной жидкость-жидкостной микроэкстракции, твердофазной экстракции) оценены их метрологические характеристики на примере анализа модельных образцов природных вод.

На основании проведенных исследований предложены новые подходы к определению ракетных керосинов природных и питьевых водах с минимально определяемой концентрацией от 0.005 мг/л.

Сочетание метода ГХ-МС/МС с анализом равновесной паровой фазы позволяет определять УВТ в воде на уровне ПДК без проведения дополнительной пробоподготовки.

Автором отмечено, что ТФЭ является одним из наиболее предпочтительных методов подготовки водных образцов для анализа.

В **Главе 6 «РАЗРАБОТКА СПОСОБОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАКЕТНЫХ КЕРОСИНОВ И ДРУГИХ УВТ В РАСТЕНИЯХ»** автором диссертации приводятся результаты определения содержания УВТ в растениях.

Проведено определение основных компонентов авиационного керосина.

На примере анализа газонной травы и побегов зерновых культур установлено, что растения способны накапливать керосиновые топлива из почв. Определения проводили по методике, состоящей из ультразвуковой экстракции образцов растений метанолом, статического парофазного анализа полученных экстрактов и последующего анализа методом ГХ-МС в режиме регистрации хроматограмм по выделенным ионам.

Глава 7 «КРИТЕРИИ ИДЕНТИФИКАЦИИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ТОПЛИВ» посвящена разработке способов идентификации среднелетучих УВТ и созданию алгоритмов, позволяющих определять природу УВТ в ООС с учетом процессов трансформации.

Проведены исследования профиля хроматограмм («метод отпечатков пальцев») и поиск основных компонентов углеводородных топлив. Показано, что использование масс-спектрометрического детектора позволяет селективно выделять из всего многообразия пиков, зарегистрированных на хроматограмме по полному ионному току, интересующие исследователя пики, что позволяет определять целевой компонент даже при его минимальном содержании на фоне большого избытка других веществ. Данные подходы использованы автором для исследования группового состава углеводородных топлив.

Отдельное внимание уделено изучению процессов трансформации углеводородных топлив, изменению группового состава и диагностических соотношений для исследуемых типов почв.

Автором создан алгоритм идентификации, позволяющий проводить идентификацию природы УВТ в почвах, водных образцов и образцах растений.

Найдены соединения – маркеры (УВ класса секвитерпанов), позволяющие оценить время попадания топлив в почву и проводить идентификацию природы топлива.

Результаты проведенных исследований суммированы в общих **Выводах**.

Диссертационная работа Т.А. Болотника написана хорошим языком, текст сопровождается большим количеством рисунков и таблиц и позволяет сделать вывод о том, что полученные результаты представляют интерес, как в научном, так и в практическом плане. Автореферат диссертации полностью соответствует основным положениям, изложенным в диссертации.

В качестве **пожеланий и замечаний** необходимо отметить:

1. Представляется нецелесообразным сравнение результатов определения среднетлетучих УВТ методом ГХ-МС с предварительной жидкостной экстракцией с результатами определения НП в почвах методом ИК-спектроскопии по аттестованной методике (ПНДФ 16.1:2.2.22-98, 2.2.2.4), поскольку по требованиям методики ПНДФ определение нефтепродуктов проводят в предварительно высушенном образце почвы, что неизменно ведет к потерям углеводородов. Кроме того, следует отметить ограниченность числа определяемых углеводородов методом ИК-спектроскопии, которые не подлежат сравнению с возможностями метода ГХ-МС.
2. Вызывает сомнение представление группового состава основных классов соединений УВТ (циклоалканы, алкилдекалины, изоалканы, n-алканы и ароматические соединения) в долях площадей пиков, выраженных в %, из-за большого диапазона разброса их численных значений (Таблица 12 автореферата) при анализе конкретных типов УВТ. Так, например, содержание изоалканов в ракетном керосине марки Т-1 оценивается в диапазоне 37-66 % долей площадей пиков, а в ракетном керосине марки РГ-1 в диапазоне 23-62 %. При этом автором утверждается, что даже с учетом трансформации для каждого EDN характерен свой диапазон содержания выбранного класса УВ. Обычно определение группового углеводородного состава (в % объемных) проводят с помощью метода тонкослойной хроматографии и пламенно-ионизационного детектора по IP 469 или по ГОСТ 31872-2012 «Определение группового углеводородного состава методом флуоресцентной индикаторной адсорбции».
3. Некорректно приводить в автореферате сравнение состава ракетных керосинов марок Т-1 и РГ-1 с абстрактными авиационными керосином, ДТ и бензинами без указания их марок, поскольку данные продукты могут существенно отличаться между собой по углеводородному составу, как справедливо отмечено автором в литературном обзоре диссертации.

Следует подчеркнуть, что указанные замечания не снижают научной и практической ценности диссертации и не влияют на общую положительную оценку представленной работы.

Автореферат диссертации и опубликованные работы в достаточно полной мере отражают содержание диссертационной работы и раскрывают её основные положения.

По своей актуальности, уровню поставленных и решенных задач, объёму и качеству экспериментальных данных, новизне и значимости полученных научных результатов работа Болотника Т.А. полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным в пп. 9-11, 13-14 "Положения о присуждении ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, и является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи,

имеющей значение для развития методов анализа объектов окружающей среды. После незначительной доработки диссертация может быть представлена к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Официальный оппонент:

доктор химических наук (специальность 02.00.02 – аналитическая химия),

Главный научный сотрудник

Заведующий лабораторией концентрирования ГЕОХИ РАН

(119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 19,

Федеральное государственное бюджетное

учреждение науки Ордена Ленина и

Ордена Октябрьской Революции

Институт геохимии и аналитической химии

им. В.И. Вернадского Российской академии наук

(ГЕОХИ РАН), лаборатория концентрирования)

e-mail: t_maryutina@mail.ru

тел.: +7(495) 9397838

Марютина Татьяна Анатольевна

01 июня 2017 года

Подпись Т.А. Марютиной заверяю:

Ученый секретарь ГЕОХИ РАН

Д.Г.-М.Н.

Е.М. Коробова



В диссертационный совет Д 501.001.88
при Федеральном государственном бюджетном
образовательном учреждении высшего образования
«Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова»
от Марютиной Татьяны Анатольевны

Настоящим даю согласие выступить официальным оппонентом на защите диссертационной работы Болотника Тимофея Александровича «Новые подходы к определению ракетных керосинов в объектах окружающей среды и растениях методом газовой хромато-масс-спектрометрии», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02-Аналитическая химия

О себе сообщаю следующие сведения.

1. Марютина Татьяна Анатольевна
2. Доктор химических наук (02.00.02 – Аналитическая химия)
3. Место работы: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), лаборатория концентрирования
4. Адрес места работы: 119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 19, телефон: (495)9397838; эл.почта: t_maryutina@mail.ru
5. Основные работы по профилю оппонируемой диссертации:
 - Марютина, Т.А. Определение металлов в тяжелых нефтяных остатках методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой / Т.А. Марютина, Н.С. Мусина // Журнал аналитической химии. - 2012. - V. 67. – №. 10. - С. 959.
 - Марютина, Т.А. Базовые углеводородные компоненты и химический состав среды накопления самой молодой нефти на земле / Марютина Т.А., Карпов Г.А., Варфоломеев С.Д // Доклады академии наук. – 2013.- Т. 449. – N 1 – С. 38
 - Соин, А.В. Динамическое экстрагирование в микроколонке как способ пробоподготовки загрязненных нефтью почв / А.В. Соин, Е.Ю. Савонина, Т.А. Марютина // Журнал аналитической химии. -2014. -Т. 69. -№ 1. - С. 12-16
 - Мусина, Н.С. Определение углеводородного состава тяжелых нефтяных остатков методом тонкослойной хроматографии / Н.С. Мусина, Т.А. Марютина // Перспективы науки. – 2014. – N 3(54). – С. 121-124.
 - Семенычев, В.Г. Оценка изменения состава морской воды под воздействием буровых шламов / В.Г. Семенычев, Е.Ю. Савонина, Т.А. Марютина // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. - 2014. - № 3. - С. 40-45.
 - Магомедов, Р.Н. Состояние и перспективы демеетализации тяжелого нефтяного сырья (обзор) / Р.Н. Магомедов, А.З. Попова, Т.А. Марютина, Х.М. Кадиев, С.Н. Хаджиев // Нефтехимия. - 2015. - Т.55. - №4. - С. 267-291
 - Марютина, Т.А. Комбинированный способ пробоподготовки для определения полного элементного состава нефтей / Т.А. Марютина, Е.Ю. Савонина, О.Н. Катасонова // Журнал аналитической химии. - 2016. - Т. 71. - №11. – С. 1183-1187.
 - Magomedov, Rustam N. Solvent demetallization of heavy petroleum feedstock using supercritical carbon dioxide with modifiers / Rustam N. Magomedov, Artem V. Pripakhaylo, Tatiana A. Maryutina // J. of Supercritical Fluids. – 2017. – V. 119. P. 150–158

Доктор химических наук (02.00.02)

Т.А. Марютина



Подпись руки *Марютина Татьяна Анатольевна*
удостоверяю *Степан Е.В. Кузнецов*
/ Зав. канцелярией ГЕОХИ РАН