

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Ульяновского Николая Валерьевича  
«**Определение 1,1-диметилгидразина и продуктов его трансформации  
методами тандемной хроматомасс-спектрометрии**»,

представляемую на соискание ученой степени кандидата химических наук  
по специальности 02.00.02 - Аналитическая химия

Актуальность поставленной и решаемой в диссертационной работе Ульяновского Н.В. задачи не вызывает сомнений. 1,1-диметилгидразин (НДМГ) является основным компонентом современных ракетных топлив. Эксплуатация ракетной техники приводит к систематическому поступлению НДМГ в окружающую среду, что приводит к серьезным экологическим последствиям, поскольку НДМГ является высокотоксичным соединением, обладающим целым рядом негативных эффектов. НДМГ легко подвергается процессам окислительной трансформации, которая приводит к возникновению разнообразных продуктов, в том числе высокотоксичных. Несмотря на то что процессы превращения НДМГ в объектах окружающей среды активно изучались, полная картина процессов трансформации не ясна. Особую сложность представляет изучение трансформации НДМГ в почвах, характерных для района космодрома «Плесецк», богатых органическими соединениями, которые оказывают сильное мешающее влияние при их анализе. Описанные в литературе методы анализа почв на содержание НДМГ и продуктов его трансформации не обеспечивают необходимый уровень селективности и чувствительности в случае с торфяными почвами. Таким образом оказывается чрезвычайно актуальной задача по созданию способов высокочувствительного и высокоселективного определения НДМГ и продуктов его трансформации. Автор диссертационной работы обосновано выбрал для решения поставленной задачи единственный из существующих на сегодняшний день методов анализа обеспечивающий необходимые аналитические характеристики – тандемную хроматомасс-спектрометрию.

Изложению собственных экспериментальных данных предшествует обстоятельный литературный обзор, в котором рассмотрены такие вопросы, как свойства НДМГ и продуктов его превращений, процессы трансформации НДМГ в окружающей среде, способы их извлечения и определения различными физико-

химическими методами (ГХ, ИХ, ВЭЖХ/МС и др); особое внимание уделено методам хроматомасс-спектрометрии. На основе представленного обзора литературы обосновано использование данного метода для решения поставленной задачи.

Для решения поставленной задачи диссертанту необходимо было разработать способы определения продуктов трансформации НДМГ при их совместном присутствии методами ВЭЖХ-МС/МС и ГХ-МС/МС, оптимизировать условия масс-спектрометрического детектирования и хроматографического разделения, оценить метрологические характеристики и апробировать разработанную методику при анализе реальных образцов. Со всеми задачами диссертант успешно справился.

При разработке процедуры пробоподготовки и выборе условий хромато-масс-спектрометрического анализа диссертанту пришлось учесть, что исследуемые аналиты – органические соединения средней и высокой полярности, проявляющие ярко выраженные кислотно-основные свойства; при нагревании они склонны к разложению; в процессе экстракции возможно изменение их структуры и концентрации. Автором предложены эффективные способы проведения пробоподготовки, применимые к сложным по составу торфяным почвам.

В диссертационной работе изучены закономерности удерживания исследуемых соединений в условиях ионной и гидрофильной хроматографии, что позволило автору предложить экспериментально обоснованные условия разделения целевых компонентов. Предложены способы детектирования продуктов трансформации НДМГ в режиме регистрации выбранных ионных переходов.

Несомненной заслугой диссертанта является предложенная система подходов, обеспечивающих исчерпывающее изучение всего многообразия продуктов трансформации НДМГ в условиях торфяных почв и водно-почвенных суспензий.

**Научная новизна.** Выявлен перечень соединений, образующихся при трансформации НДМГ в условиях почв, богатых органическими соединениями.

Изучены процессы диссоциации активированной соударением для широкого круга органических соединений, относящихся к различным классам, проведена интерпритация получаемых масс-спектров фрагментных ионов.

Предложены новые способы определения широкого круга опасных органических соединений.

**Практическая значимость** работы не вызывает сомнений.

По работе возникли вопросы и замечания:

- 1. Использование в тексте диссертации сокращений. В начале работы дана аббревиатура метилгидразину - МГ, в тоже время по тексту работы периодически встречается другое сокращение - ММГ. Необходимо было придерживаться единообразия в используемых сокращениях.

2. Почему при апробации подхода, основанного на сочетании ионной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием соискателем использовалась только кислотная экстракция аналитов из почвы? Экстракция кислотой может приводить к нежелательным процессам деградации некоторых продуктов трансформации, например диметилгидразида муравьиной кислоты с образованием исходного 1,1-диметилгидразина.

3. Почему при сравнении экстракции по Сокслету с предлагаемой соискателем экстракцией субкритическим ацетонитрилом экстракты, полученные по Сокслету упаривались под вакуумом? Данная стадия пробоподготовки может приводить к потере целевых легколетучих компонентов, что и наблюдается из данных, приведенных в таблице 31.

4. На рисунке 49 представлена хроматограмма экстракта торфяной почвы, загрязненной ракетным топливом, на которой присутствует неидентифицированный пик с временем удерживания 9,3 мин. Имеются ли предположения о природе указанного соединения, предпринимались ли попытки его идентификации?

Высказанные замечания не повлияли на общую очень высокую оценку диссертационного исследования. Разработанные подходы к определению НДМГ и его продуктов трансформации представляют высокую ценность, поскольку обеспечивают новый уровень понимания процессов превращения компонентов ракетных топлив в почвах и открывают новые возможности для выполнения эколого-аналитических обследований территорий, подвергаемых рискам в результате эксплуатации ракетно-космической техники.

По материалам диссертации опубликовано 5 статей в российских и зарубежных журналах и 6 тезисов докладов. Автореферат полностью отражает содержание диссертации. Диссертационная работа Ульяновского Н. В. по объему экспериментальной работы, научной новизне и практической значимости отвечает

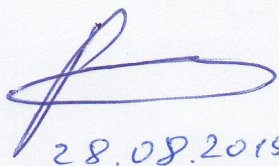
всем требованиям, предъявляемым ВАК

Исходя из вышеизложенного можно заключить, что диссертация Ульяновского Н.В. «Определение 1,1-диметилгидразина и продуктов его трансформации методами тандемной хроматомасс-спектрометрии» является законченной научно-квалификационной работой, выполненной на высоком научном уровне, отвечает паспорту специальности 02.00.02 – Аналитическая химия 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 её автор, Ульяновский Николай Валерьевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»

Химический факультет

Старший научный сотрудник кафедры аналитической химии  
кандидат химических наук, Родин Игорь Александрович

  
28.08.2015г.

119991, г. Москва, Ленинские горы, д.1, строение 3, ГСП-1.  
тел.: +7(495) 939-44-16

декан химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова  
академик РАН В.В. Лунин

