

## ОТЗЫВ

о диссертационной работе Болотник 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) и определения типа керосина.

Существующие в настоящее время в РФ стандартные методики анализа, для целей экологического контроля и мониторинга состояния объектов окружающей среды территорий, подверженных воздействию ракетно-космической деятельности, не отвечают возросшим требованиям экологической безопасности. Для определения индивидуальных компонентов, входящих в состав ракетных керосинов, в объектах окружающей среды наиболее подходит газовая хромато-масс-спектрометрия (ГХ-МС). При этом для проведения анализа объектов окружающей среды (вода, почва) и растений необходимо разработать способы пробоподготовки, позволяющий извлекать загрязняющие компоненты, одновременно обеспечивая повышение пределов их обнаружения и определения. **Актуальность** выполненной работы не вызывает ни малейших сомнений.

Автором работы выполнено большое количество исследований, результаты которых позволили выбрать условия хроматографического разделения 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 условия извлечение 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 и трансформации керосиновых топлив растениями и разработать подходы к их идентификации и 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 и предложенных подходов носит пионерский характер.

Оценивая **практическую значимость** диссертационной работы необходимо отметить, что в работе предложен 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. На основании полученных результатов разработаны 4 методики определения ракетных керосинов, используемые для анализа ООС и растений в районах падения ракет-носителей, найдены соединения-маркеры, позволяющие идентифицировать тип УВТ и проводить оценку интервала времени после попадания топлива в окружающую среду. Следует отметить, что предложенные подходы могут быть использованы для оценки качества УВТ.

По материалам диссертации опубликованы 3 статьи и 4 тезиса докладов.

В работе автором применялось 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 рисунка 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, проведено сравнение 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 методики, 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 используемое в работе оборудование, материалы и реактивы. Подробно представлена техника эксперимента, а именно: процедуры пробоподготовки образцов различного типа, описаны 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 режимы масс-спектрометрического детектирования, обеспечивающие достижение поставленных в работе целей. Показано, что применение метода тандемной масс-спектрометрии для определения УВТ дает наилучшие результаты, благодаря наличию в их составе циклических соединений (декалина и его производных). Ациклические соединения: n-алканы и изопренаны при ионизации в основном

распадаются на фрагментные ионы, что не дает возможности селективно определять данные соединения в режиме тандемной масс-спектрометрии с высокой чувствительностью. Произведен выбор оптимальных условий парафазного анализа для определения ракетных керосинов. Описаны требования к выбору внутренних стандартов.

В главе 4 «РАЗРАБОТКА СПОСОБОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАКЕТНЫХ КЕРОСИНОВ В ПОЧВЕ» содержится описание результатов экспериментальных исследований по извлечению УВТ из почв. Полученные результаты показали, что для определения ракетных керосинов марок РГ-1 и Т-1 в почвах на низких уровнях содержания оптимальным вариантом является применение статического парафазного анализа с последующим газохроматографическим определением. Нижняя граница определения содержания ракетных керосинов в почвах 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 парафазного анализа в сочетании с методом ГХ-МС. Для всех предложенных способов к определению ракетных керосинов в воде оценены их метрологические характеристики на примере анализа модельных образцов природных вод.

В главе 6 «РАЗРАБОТКА СПОСОБОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАКЕТНЫХ КЕРОСИНОВ И ДРУГИХ УВТ В РАСТЕНИЯХ» приводятся результаты определения содержания УВТ в растениях 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, статическом парафазном анализе полученных экстрактов и последующем анализе методом ГХ-МС в режиме регистрации хроматограмм по выделенным ионам.

Глава 7 «КРИТЕРИИ ИДЕНТИФИКАЦИИ УВТ» посвящена разработке способов идентификации среднелетучих УВТ и созданию алгоритмов, позволяющих определять природу УВТ в ООС с учетом процессов трансформации. На основании анализа различных видов УВТ автором создан алгоритм идентификации, позволяющий проводить идентификацию природы УВТ в ООС.

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

Диссертационная работа Т.А. Болотник написана хорошим языком, текст сопровождается большим количеством рисунков и таблиц. Автореферат диссертации полностью соответствует основным положениям, изложенным в диссертации.

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

1. Хотя в работе исследованы различные виды топлив (керосины, дизельное топливо, бензины), приводятся данные о их составе, но полностью отсутствуют ссылки на соответствующие нормативные документы: ГОСТы.
2. Ни в диссертации, ни в автореферате не приведено ни одной таблицы с расшифровкой состава исследованных УВТ. Остается только верить автору на слово, что «...при таких условиях хроматографирования достигнуто полное разделение».
3. Не очень удачным представляется последовательность представленных в диссертации, поскольку подходы к определению типа УВТ изложены в последней главе и не продемонстрирована их применимость к результатам определения содержания УВТ в ООС, полученным в ходе выполнения работы. Но даже при такой последовательности изложения материала следовало показать применимость предлагаемых подходов к результатам анализов загрязненности модельных ООС.
4. На рис. 14 автор приводит хроматограммы метанольного экстракта почвы, загрязненной керосином марки Т-1 и отмечает, что на ней присутствуют компоненты почвы, мешающие точному определению керосинов на уровне 50-100 мг/кг. В тексте диссертации сказано, что для устранения (снижения мешающего влияния) для регистрации алканов нормального и изостроения выбран ион с массой 85, поскольку он в масс-спектрах компонентов почвы существенно меньше, чем в масс-спектрах компонентов УВТ. Причины этого явления не объяснены. Следовало привести масс-спектры и показать, что ион с массой 85 выбран не случайно.
5. Автором неоднократно применяется термин «групповой состав топлива», а его определение проводится на основании определения суммы площадей хроматографических пиков соответствующих классов органических соединений. Но получаемые таким образом результаты отличаются от группового состава УВТ, приведенного в нормативной документации, в частности действующий ГОСТ Р 51866-2002 предусматривает для бензина АИ-95 содержание ароматических углеводородов 35 – 42%, а в тексте диссертации приведено значение 93%. Следовало либо применять другой термин либо привести полученные результаты в соответствии с действующими ГОСТами.
6. Предложенные методики анализа требуют соответствующего аналитического оборудования. В настоящее время на в местах падения и на космодромах отсутствует требуемое оборудование. Помимо аппаратного оформления разработанные методики требуют высококвалифицированных специалистов, которые на площадках в настоящее время также отсутствуют. Несмотря на неоспоримую ценность разработанных методик, в настоящее время они доступны для реализации в ограниченном круге лабораторий.
7. Не совсем корректно приводить в автореферате сравнение состава ракетных керосинов марок Т-1 и РГ-1 с абстрактными авиационными керосином, ДТ и бензинами, поскольку такие продукты даже одной марки, но разных производителей, могут существенно отличаться между собой по составу, как справедливо отмечено автором в литературном обзоре диссертации.

8. Чем можно объяснить различие времен выхода компонентов исследованных топлив на хроматограммах рисунков 28 и 31, по сравнению с рисунком 5: например, время выхода н-декана (№2 из таблицы 11) на рисунке 28 свыше 14 мин., а на рисунке 5 – 13 мин., хотя в подписях к рисункам указано на одинаковые условия хроматографирования (2.2.4 (1)).

Следует отметить, 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 достаточной 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 и может быть представлена к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Официальный оппонент

Кандидат химических наук по специальности 02.00.20 - Хроматография

Ведущий научный сотрудник лаборатории

физико-химических основ хроматографии и

хромато-масс-спектрометрии

(119071, Москва, Ленинский проспект 31


Федеральное государственное бюджетное учреждение

науки Институт физической химии и электрохимии

им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН)

Телефон: +8(495) 330-19-29

e-mail: [uleanovav@yandex.ru](mailto:uleanovav@yandex.ru)



Ульянов Алексей Владимирович

01 июня 2017 г.

Подпись А.В.Ульянова заверяю

Ученый секретарь ИФХЭ РАН

К.х.н.



И.Г.Варшавская

В диссертационный совет Д 501.001.88  
при Федеральном государственном бюджетном  
образовательном учреждении высшего образования  
«Московский государственный университет им.  
М.В.Ломоносова»  
от Ульянова Алексея Владимировича.

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. Ульянов Алексей Владимирович
2. Кандидат химических наук (02.00.20 – Хроматография).
3. Место работы: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН), лаборатория физико-химических основ хроматографии и хромато-масс-спектрометрии.
4. Адрес места работы: 119071, Москва, Ленинский проспект 31, телефон: +8(495) 330-19-29 e-mail: uleanovav@yandex.ru

Основные работы по профилю оппонируемой диссертации:

Ульянов А.В., Кабанов П.М., Муратовская О.Б., Татаурова О.Г., Буряк А.К. Хромато-масс-спектрометрическое исследование продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина в водных растворах. Сорбционные и хроматографические процессы. 2006г, Т.6. Вып. 2. С. 218-226.  
А.В.Ульянов, Н.В.Давидовский, А.К.Буряк Хроматография в ракетно-космической отрасли. Хроматография на благо России., М.: ИГ Граница. 2007. С. 81-113.  
А.В.Ульянов, Р.Х.Фатхутдинов, Л.А.Тарасов, И.А.Аракелян, О.А.Антонович, Т.М.Сердюк, А.К.Буряк. Сорбционное и хромато-масс-спектрометрическое исследование химзащитных свойств тканей для фильтрующей защитной одежды. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т.8. Вып. 5. С. 717-723.  
А.В. Ульянов, К.Е. Полунин, В.М. Войтова, А.К. Буряк, И.А. Полунина Хромато-масс-спектрометрическое исследование термодесорбции иммобилизованных биологически активных соединений. Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т.10. Вып.2. С.273-282.  
Ульянов А.В., Парамонов С.А., Буряк А.К. Изотиоцианаты как дериватизирующие реагенты в определении 1,1-диметилгидразина методом газовой хроматографии – масс-спектрометрии. Известия АН. серия химическая. 2010. №3. С. 517-521.

Отчеты ИФХЭ РАН по темам «Интервидение» и «Дисперсия» (Продление сроков хранения компонентов жидких ракетных топлив)

Кандидат химических наук (02.00.20)



Ульянов А.В.