

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Родина Игоря Александровича: «Определение 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.

Работа И.А. Родина выполнялась в течение ряда лет на кафедре аналитической химии химического факультета МГУ, известной высоким уровнем исследований, которые проводятся под руководством академика РАН Ю.А. Золотова и чл.-корр. РАН О.А. Шпигуна. Выбор темы сделал также необходимым использовать в работе опыт коллектива специалистов в области химии отравляющих веществ под руководством проф. И.В.Рыбальченко.

Проблемам идентификации достаточно летучих отравляющих веществ (ОВ) различных классов в условиях международных запретов на их применение уже несколько десятилетий посвящена обширная литература, как зарубежная, так и отечественная, (см. например Росс. хим. журнал, 2002, №4), причем ранее цитировались в основном работы, в которых в качестве основного аналитического метода использовалась газожидкостная хроматография (ГЖХ), а позже она же в сочетании с высокочувствительной, масс-спектрометрией (ГЖХ/МС). Несмотря на постоянное совершенствование современной ГЖХ/МС-аппаратуры (к сожалению, в основном импортной) применение этих методов для определения продуктов разложения или биотрансформации ОВ ограничивается их высокой полярностью и низкой летучестью и требует использования дериватизирующих реагентов для обработки проб. Вместе с тем, за исключением боевых действий и террористических атак, именно остаточные количества продуктов трансформации ОВ в различных точках их потенциального нахождения представляются наиболее актуальным объектом аналитических исследований. Поэтому автором работы обоснованно выбран современный вариант метода высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с масс-спектрометрическим детектированием (ВЭЖХ-МС) в различных режимах (включая тандемную МС).

Объекты исследования относятся к различным классам химических веществ: кислоты (фосфоновые, 2-хлорвиниларсоновая и арсонистая, сульфоновые), дисульфиды, содержащие аминогруппы и т.п., что потребовало кропотливого подбора неподвижных фаз и условий хроматографирования, совместимых с условиями МС-анализа. Поскольку в настоящее время в более чем 80% случаев используется изобретенный ранее в СССР ЭРИАД или электрораспылительная ионизация (за рубежом – электроспрэй), автор успешно применил этот метод в своей работе (чаще всего в режиме отрицательных ионов, чувствительность регистрации которых была выше), при необходимости сочетая его с ХИАД. Располагая всей необходимой аппаратурой, для идентификации продуктов трансформации ОВ диссертант вполне обоснованно применяет мониторинг выбранных реакций (MRM или SRM), как «наиболее популярный» и надежный метод определения целевых продуктов на фоне сложной матрицы (А.Т.Лебедев, 2015). Следует отметить, что также проводилась и регистрация хроматограмм по полному ионному току (TIC) и по выбранным ионам (SIM).

Специальное внимание в работе, как это и положено в аналитических исследованиях, уделено вопросам пробоподготовки. Использованный метод твердофазной экстракции является одним из наиболее прогрессивных в мировой практике (при наличии соответствующего набора сорбентов). При работе с исследуемыми пробами потребовалась повышенная осторожность, т.к. некоторые из продуктов превращения V-газов (содержащие при атоме фосфора аминоалкилтиольную группу) обладают высокой токсичностью.

Метод масс-спектрометрии в настоящее время достиг практически своего предела определения аналитов, что же касается метрологической оценки представленных методик, то целесообразно оставить ее такому специалисту, как проф. Б.Л.Мильман (официальный оппонент).

Вместе с тем, имеется ряд замечаний по содержанию автореферата. Название работы акцентирует внимание только на одном из двух использованных в работе методов – ВЭЖХ/МС, хотя значительное место в исследовании (судя по началу и концу текста автореферата) занимает и капиллярный электрофорез (КЭ), тем более что использовался отечественный прибор «Капель-105М», положительно зарекомендовавший себя и на других объектах. Несмотря на трудное положение российского приборостроения, надо по возможности избавляться от зарубежной приборной зависимости, особенно в случае проблем военной химии. Например, в Санкт-Петербурге разработан время-пролетный масс-спектрометр, для которого разработчики предлагают интерфейс с отечественным микроколоночным ВЭЖХ-прибором из серии «Милихромов». Пока же практическое широкое применения предлагаемых аналитических методик целиком зависит от импортных поставок.

В тексте реферата имеются недочеты. Так, на стр.24 ошибочно утверждается, что ДЭАС и ДПАС обладают кислотными свойствами и добавка раствора муравьиной кислоты увеличивает долю их незаряженных частиц, а в последующей фразе сообщается прямо противоположное (что верно, поскольку оба вещества являются аминами!). При обсуждении дериватизации п-бромфенацилбромидом в присутствии краун-эфира метилфосфоновой кислоты и О-алкилметилфосфонатов (стр.29 и 32) трудно согласиться с предложенной трактовкой причин селективности алкилирования – помимо кислотности на нее могут влиять другие факторы, тем более, что автору известна старая работа, в которой алкилирование О-алкилметилфосфонатов п-бромфенацилбромидом используется с той же целью (J.Chrom.A, 1999, V.833, P.169). Кроме того, в режиме регистрации отрицательных ионов трудно доказать отсутствие продукта диалкилирования. Проведение дериватизации достаточно трудоемко и оправдано лишь для очень низких концентраций метилфосфоновой кислоты (достигаемый эффект - снижение предела обнаружения в пределах порядка).

Имеются и редакционные замечания, относящиеся к небрежности составления текста автореферата. Приведенные масс-спектры в ряде случаев трудно читабельны. В подписях под рисунками хроматограмм (например, Рис.20 и 21) следует уточнять, что речь идет, например, о ТИС, тем более, что в работе для идентификационных целей успешно применяются режимы SIM и SRM, или MRM. В Табл.2 (стр.27) используются разные размерности концентрации. В Табл.19 (стр.34) появляется без расшифровки

сокращение АМФК (т.е. надо догадываться, что оно соответствует О-алкилметил-фосфоновым кислотам). На Рис.31 (зависимость площади УФ-детектируемых КЭ-сигналов от длины волны детектирования) горизонтальная шкала – «слепая».

Сделанные замечания не умаляют значение проделанной работы, которая востребована в наше время и которая должна быть расширена на другие типы опасных веществ, угрожающих безопасности нашего общества.

По актуальности, объему исследований, научной новизне, теоретической и практической значимости, количеству публикаций диссертационная работа Родина Игоря Александровича «Определение продуктов трансформации отравляющих веществ в биологических объектах и объектах окружающей среды методом жидкостной хромато-масс-спектрометрии», полностью отвечает требованиям пункта 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 №842. Как научно-квалификационная работа, диссертация представляет собой завершённое исследование, а ее автор Родин Игорь Александрович заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

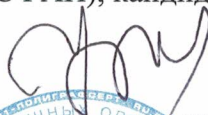
Заведующий лабораторией ЯМР Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН), доктор химических наук



Перегудов Александр Сергеевич.

Почтовый адрес: 11991 Москва, ул. Вавилова д. 28 (ИНЭОС РАН)
Телефон: +7(499)-135-9379
e-mail: asp@ineos.ac.ru.

Старший научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН), кандидат химических наук



Урюпин Андрей Борисович

Почтовый адрес: 11991 Москва, ул. Вавилова д. 28 (ИНЭОС РАН)
Телефон: +7(499)-135-5085
e-mail: abur@ineos.ac.ru



*Подписи А.С. Перегудова и
А.Б. Урюпина заверяю.
Ученый секретарь ИЭОС РАН
Лобитов С.Е. / Лобитов*