

"УТВЕРЖДАЮ"

Проректор по научной работе  
Северного (Арктического)  
федерального университета  
имени М.В. Ломоносова,  
д.б.н., доц. Б.Ю. Филиппов



7 июня 2017 г.

### **ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ**

На диссертационную работу **Болотника Тимофея Александровича** «Новые подходы к определению ракетных керосинов в объектах окружающей среды и растениях методом газовой хромато-масс-спектрометрии», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия

#### **Актуальность темы диссертационной работы**

Российская Федерация является одной из ведущих космических держав и обладает развитой наземной космической инфраструктурой. В связи с этим, вопросы воздействия ракетно-космической деятельности на природные экосистемы и здоровье человека уже на протяжении длительного времени находятся в фокусе внимания общественности и специалистов. Постепенный отказ от использования чрезвычайно токсичного реактивного топлива на основе 1,1-диметилгидразина в пользу пары ракетный керосин-кислород, используемой в новой серии ракет-носителей "Ангара", является важным элементом снижения экологического ущерба от эксплуатации российских космодромов. Его неотъемлемой составной частью должно являться и создание системы мониторинга загрязнения объектов окружающей среды углеводородными ракетными топливами, обладающих хоть и значительно меньшей по сравнению с гидразинами, но тем не менее заметной токсичностью. В этом плане, весьма

важными и перспективными являются исследования, направленные на разработку и совершенствование методологии идентификации, скрининга и определения ракетных керосинов в объектах окружающей среды, изучение процессов их деградации и трансформации. Именно на решение указанных задач с применением наиболее современных методов газовой хроматомасс-спектрометрии и направлено диссертационное исследование Т.А. Болотника, в связи с чем его актуальность не подлежит сомнению.

### **Новизна основных положений диссертации**

Новизна представленного диссертационного исследования состоит в:

- Создании комплекса подходов к извлечению и концентрированию компонентов ракетных керосинов из сложных матриц с применением методов дисперсионной жидкость-жидкостной, твердофазной, газовой, ультразвуковой экстракции адаптированных к последующему хроматомасс-спектрометрическому анализу;
- Разработке способов высокочувствительного (на уровне 0,5 ПДК) определения ракетных керосинов методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим и тандемным масс-спектрометрическим детектированием;
- Разработке алгоритма идентификации ракетных керосинов в объектах окружающей среды с применением современных методов хемометрики
- Получении новых знаний о процессах накопления и трансформации компонентов углеводородных ракетных топлив в почвах и тканях растений.

Новизна основных положений диссертации подтверждается проведенным автором глубоким анализом имеющихся литературных данных по тематике исследования, использованием оригинальных методов и подходов, апробацией полученных результатов на всероссийских и международных конференциях, публикациями в рецензируемых журналах.

**Теоретическое и практическое значение работы.** Рецензируемая диссертационная работа имеет как теоретическое значение, внося вклад в развитие методологии хроматографического и хроматомасс-спектрометрического анализа объектов окружающей среды, так и практическое значение для оценки загрязненности природных вод, почв и растений ракетными керосинами, идентификации источников загрязнения.

Практическая значимость диссертационного исследования дополнительно подтверждается разработкой и внедрением четырех методик определения ракетных керосинов, используемых для мониторинга экологической обстановки в районах падения отработанных частей ракет-носителей.

### **Объем и структура диссертации**

Рецензируемая работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, пяти глав с изложением и обсуждением результатов, списка используемой литературы (130 наименований). Она изложена на 160 страницах машинописного текста, содержит 58 таблиц и 45 рисунков.

**Во введении** дано аргументированное обоснование актуальности темы исследования, описаны цели и задачи работы, ее научная новизна и практическая значимость. Сформулированы положения, выносимые на защиту, дана информация об апробации работы и сделанных публикациях по ее результатам.

**В обзоре литературы (глава 1)** весьма подробно рассмотрены состав и свойства существующих углеводородных топлив, литературные данные о процессах их деградации в окружающей среде, дан сравнительный анализ известных методов идентификации и определения углеводородов. Основное внимание заслуженно уделено методам пробоподготовки, рассмотрены различные технологии извлечения и концентрирования углеводородов из природных матриц. Одним из достоинств обзора является рассмотрение не только методов анализа, но и обработки получаемой информации, в том числе применения хемометрики для идентификации природы загрязнителей.

**В разделе "Условия и техника эксперимента" (глава 2)** приведен перечень используемых реактивов, материалов, оборудования, дано адекватное описание методов пробоподготовки и параметров хроматомасс-спектрометрического анализа.

**Третья глава** посвящена выбору и оптимизаций условий хроматографического разделения и детектирования углеводородных компонентов различных топлив методами ГХ-МС и тандемной газовой хроматомасс-спектрометрии. Соискателем обоснованно предлагается набор целевых ионов в масс-спектрах аналитов, которые необходимо в первую очередь контролировать, изучается их диссоциация, активированная соударениями, предлагается оптимальное значение энергии соударения для тандемного масс-спектрометрического анализа. Тщательно проработан вопрос выбора внутренних стандартов для определения ракетных керосинов в различных объектах.

**В четвертой главе** диссертационной работы рассматриваются вопросы анализа почв. При этом основное внимание уделяется различным видам экстракции и концентрирования аналитов из сложных матриц. Благоприятное впечатление производит детальная характеристика, оптимизация и сравнение применяемых методов жидкостной экстракции и парофазного анализа, отработка предложенных подходов на реальных объектах.

Указанные достоинства работы в полной мере проявляются и в **пятой главе**, охватывающей вопросы анализа природных вод. Значительный интерес представляет описанное в ней применение метода жидкость-жидкостной дисперсионной микроэкстракции наряду с более традиционными подходами жидкостной твердофазной экстракции.

**Шестая глава** посвящена решению чрезвычайно сложной и малоизученной проблемы анализа растительных тканей, имеющих исключительно сложный химический состав. Несмотря на это, соискателю удалось предложить ряд оригинальных подходов, обеспечивающих определение ракетных топлив с достаточной чувствительностью и точностью. Полученные

результаты могут быть весьма полезны и для дальнейших исследований процессов миграции и трансформации углеводов в растениях.

**В седьмой главе** рассмотрена методология идентификации углеводородных топлив в различных объектах. В качестве несомненного достоинства работы хочется отметить очень тщательную проработку этого вопроса, позволившую предложить целый комплекс критериев и подходов для установления природы углеводородного загрязнения. Особенно информативным оказался метод анализа главных компонент, позволивший автору надежно дискриминировать виды топлив даже в пробах, компоненты которых в значительной степени деградировали и трансформировались под действием различных факторов. С практической точки зрения следует дать высокую оценку предложенным четким алгоритмам процедуры идентификации, обеспечивающим ее высокую надежность.

**В разделе «Выводы»** подведен итог выполненных исследований, ясно и сжато сформулированы основные выводы, полностью соответствующие поставленным целям и задачам.

В целом, в диссертационной работе Т.А. Болотника подробно изложены методология и результаты проведенных исследований. Обсуждение результатов опирается на глубокий анализ экспериментальных данных, привлечение современных методов обработки данных, критическое сопоставление с информацией, имеющейся в литературе. Особо следует отметить огромный объем экспериментальной работы, выполненной соискателем, а также грамотное применение методов статистической обработки данных и хемометрики.

Достоверность и надежность полученных соискателем основных результатов диссертационной работы не вызывает сомнений. Поставленные цели и задачи исследования полностью достигнуты.

По результатам, представленным в диссертационной работе, опубликовано 3 статьи в отечественных научных журналах, входящих в список

ВАК и ядро РИНЦ (из них 1 статья в журнале, индексируемом в базе Scopus) а также 4 тезисов докладов на престижных всероссийских и международных конференциях.

Структура и объем диссертационной работы, сделанные выводы, опубликованные по результатам исследования работы, а также автореферат диссертации полностью отражают научные положения диссертации.

### **Замечания**

1. Описанная в п. 2.2.1.3 процедура твердофазной экстракции углеводов из водного раствора включает сушку патрона с сорбированными аналитами в течение 30 мин путем пропускания через него тока воздуха при вакуумировании. Оценивались ли возможные потери целевых компонентов (особенно наиболее легкокипящих) в ходе этого процесса? Возможно, методику экстракции следовало несколько модифицировать?
2. В разделе 3.2 для идентификации основных компонентов ракетных керосинов используется библиотечный поиск масс-спектров. Известно, что масс-спектры ионизации электронами для многих углеводов весьма похожи и могут не содержать молекулярного иона. В связи с этим, использовались ли автором какие-либо дополнительные критерии идентификации, например, времена удерживания аналитов?
3. В разделе 3.3.2 для оптимизации времени регистрации сигнала масс-спектрометрическим детектором автор исследует зависимость площади хроматографического пика от времени накопления сигнала и указывает на возможное снижение площади пика при снижении времени накопления из-за уменьшения числа ионов, достигающих детектора. Это утверждение является ошибочным, поскольку сигнал масс-спектрометра пропорционален числу ионов, достигающих детектора в единицу времени и не может зависеть от времени регистрации. На самом деле повышение времени интегрирования данных ведет к снижению уровня шума детектора и, соответственно, повышению чувствительности за счет роста соотношения сигнал/шум.

Верхний же предел времени интегрирования ограничен необходимостью правильного описания формы хроматографического пика и обычно рассчитывается на основе ширины пика и необходимости получения на его профиле порядка 10–20 точек.

4. В разделе 5.1.2 (табл. 27) для керосина Т-1 величина найденной концентрации составляет всего 12% от введенной. Возможно, допущена ошибка. Аналогично, в табл. 30 (1 строка) указано, что для керосина РГ-1, введенного в концентрации 0,01 мг/л найденное значение составило  $0,0011 \pm 0,03$ . При этом сходимость оказалась на уровне 14%! Вызывают вопросы и погрешности, указанные в других строках:  $0,012 \pm 0,04$ ;  $0,11 \pm 0,2$  и  $0,10 \pm 0,2$ .
5. Соискатель применяет разнообразные методы извлечения и концентрирования углеводородов из образцов почв и воды для повышения чувствительности анализа и для достижения ее необходимого уровня использует тандемную масс-спектрометрию. В то же время по какой-то причине не рассматривается возможность использования доступной и простой техники твердофазной микроэкстракции из паровой фазы, способной обеспечить радикальное повышение чувствительности.
6. В гл. 6 при разработке методик определения керосинов в растениях не приводится информация о возможности естественного содержания определяемых углеводородов в растительных тканях. Следовало бы привести данные хроматомасс-спектрометрического анализа растений, не загрязненных углеводородным топливом.

Сделанные замечания являются частными и не влияют на общую положительную оценку представленной на рассмотрение работы.

### **Заключение**

Диссертация представляет собой законченное научное исследование, предлагающее решение актуальных научных проблем в области аналитической химии и экологии. Полученные результаты отличаются несомненной научной

новизной и практической ценностью. Автореферат, как по своей структуре, так и по сути изложения материала, соответствует содержанию диссертации. Полученные результаты достаточно полно опубликованы в ведущих отечественных рецензируемых журналах, входящих в список ВАК.

По уровню научной новизны, практической значимости и объему представленных теоретических и экспериментальных данных диссертационная работа Болотника Тимофея Александровича соответствует требованиям п. 9–11, 13, 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к научно-квалификационной работе на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия.

Отзыв заслушан и единогласно одобрен на заседании ЦКП НО «Арктика» ФГАОУ ВО «Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова (протокол №1 от 7 июня 2017 г.). Отзыв составлен директором ЦКП НО "Арктика", кандидатом химических наук, доцентом Косяковым Дмитрием Сергеевичем.

Директор Центра коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова, к.х.н., доцент



Д.С. Косяков





Министерство образования и науки  
Российской Федерации  
федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего образования  
**«Северный (Арктический) федеральный  
университет имени М.В. Ломоносова»  
(САФУ имени М.В. Ломоносова)**  
набережная Северной Двины, д. 17,  
г. Архангельск, Россия, 163002  
<http://www.narfu.ru>, e-mail: [public@narfu.ru](mailto:public@narfu.ru)  
тел./факс: 8(8182) 28-76-14  
тел.: 8(8182) 21-89-20

04.06.2017 № 05-03/167

На № \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_

Химический факультет  
Московского государственного  
университета  
имени М.В. Ломоносова,  
Ученому секретарю  
Диссертационного совета  
Д 501.001.88

О.В. Моногаровой

**Глубокоуважаемая Оксана Викторовна!**

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Северный (Арктический) федеральный университет имени М. В. Ломоносова» согласно выступить в качестве ведущей организации по защите диссертации 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.

*с уважением,*

Проректор по научной работе

Б.Ю. Филиппов

### Сведения о ведущей организации

По диссертации 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

Полное название организации в соответствии с Уставом	Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Северный (Арктический) федеральный университет имени М. В. Ломоносова».
Сокращенные названия организации в соответствии с Уставом	<ul style="list-style-type: none"> <li>• ФГАОУ ВО «Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова»;</li> <li>• Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова;</li> <li>• САФУ;</li> <li>• САФУ имени М.В. Ломоносова.</li> </ul>
Ведомственная принадлежность	Министерство образования и науки Российской Федерации
Место нахождения	г. Архангельск, наб. Северной Двины, 17
Почтовый индекс, адрес организации	163002, г. Архангельск, наб. Северной Двины, 17
Телефон	(8182) 21-89-10
Адрес электронной почты	public@narfu.ru
Адрес официального сайта в сети "Интернет"	http://www.narfu.ru

Список основных публикаций работников ведущей организации по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций):

1. Ul'yanovskii N.V., Kosyakov D.S., Pikovskoi I.I., Khabarov Y.G. Characterisation of oxidation products of 1,1-dimethylhydrazine by high-resolution orbitrap mass spectrometry // Chemosphere. 2017. Vol. 174. P. 66. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.01.118
2. Kosyakov D.S., Pikovskoi I.I., Ul'yanovskii N.V., Kozhevnikov A.Y. Direct determination of hydrazine, methylhydrazine, and 1,1-dimethylhydrazine by zwitterionic hydrophilic

- interaction liquid chromatography with amperometric detection // *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 2017. Vol. 97, N 4. P. 313. DOI: 10.1080/03067319.2017.1309036
3. Bakaikina N.V., Kenessov B., Ul'yanovskii N.V., Kosyakov D.S., Pokryshkin S.A., Derbissalin M., Zhubatov Z.K. Quantification of Transformation Products of Unsymmetrical Dimethylhydrazine in Water Using SPME and GC-MS // *Chromatographia*. 2017. Vol. 80. N 6. P. 931. DOI: 10.1007/s10337-017-3286-2
  4. Kosyakov D.S., Amosov A.S., Ul'yanovskii N.V., Ladesov A.V., Khabarov Y.G., Shpigun, O.A. Spectrophotometric determination of hydrazine, methylhydrazine, and 1,1-dimethylhydrazine with preliminary derivatization by 5-nitro-2-furaldehyde // *Journal of Analytical Chemistry*. 2017. Vol. 72, N 2. P. 171. DOI: 10.1134/S106193481702006X
  5. Pokrovskiy O.I., Ustinovich K.B., Usovich O.I., Parenago O.O., Lunin V.V., Ovchinnikov D.V., Kosyakov D.S. A case of Z/E-isomers elution order inversion caused by cosolvent percentage change in supercritical fluid chromatography // *Journal of Chromatography A*. 2017. Vol. 1479. P. 177. DOI: 10.1016/j.chroma.2016.11.037
  6. Ovchinnikov D.V., Kosyakov D.S., Ul'yanovskii N.V., Bogolitsyn K.G., Falev D.I., Pokrovskiy O.I. Determination of natural aromatic acids using supercritical fluid chromatography // *Russian Journal of Physical Chemistry B*. 2016. Vol. 10, N 7. P. 1062. DOI: 10.1134/S1990793116070150
  7. Kosyakov D.S., Ul'yanovskii N.V., Anikeenko E.A., Gorbova N.S. Negative ion mode atmospheric pressure ionization methods in lignin mass spectrometry: A comparative study // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. - 2016. Vol. 30, N 19. P. 2099. DOI: 10.1002/rcm.7686
  8. Kosyakov D.S., Sorokina E.A., Ul'yanovskii N.V., Varakin E.A., Chukhchin D.G., Gorbova N.S. Carbon nanocoatings: A new approach to recording mass spectra of low-molecular compounds using surface-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry // *Journal of Analytical Chemistry*. 2016. Vol. 71, N 13. P. 1221. DOI: 10.1134/S1061934816130086
  9. Ul'yanovskii N.V., Kosyakov D.S., Pokryshkin S.A., Bogolitsyn K.G. Determination of transformation products of 1,1-dimethylhydrazine by gas chromatography–tandem mass spectrometry // *Journal of Analytical Chemistry*. 2015. Vol. 70, N 13. P. 1553. DOI: 10.1134/S1061934815130080
  10. Ul'yanovskii N.V., Kosyakov D.S., Bogolitsyn K.G., Falev D.I., Smolenkov A.D., Shpigun O.A. Specific features of sample preparation upon chromatographic determination of 1,1-dimethylhydrazine and N-nitrosodimethylamine in peaty soils // *Moscow University Chemistry Bulletin*. 2015. Vol. 70, N 2. P. 63. DOI: 10.3103/S0027131415020091

11. Kosyakov D.S., Ul'yanovskii N.V., Pokryshkin S.A., Lakhmanov D.E., Shpigun O.A. Rapid determination of 1,1-dimethylhydrazine transformation products in soil by accelerated solvent extraction coupled with gas chromatography–tandem mass spectrometry // International Journal of Environmental Analytical Chemistry. 2015. Vol. 95, N 14. P. 1321. DOI: 10.1080/03067319.2015.1090569
12. Kosyakov D.S., Ul'yanovskii N.V., Bogolitsyn K.G., Shpigun O.A. Simultaneous determination of 1,1-dimethylhydrazine and products of its oxidative transformations by liquid chromatography–tandem mass spectrometry // International Journal of Environmental Analytical Chemistry. 2014. Vol. 94, N 12. P. 1254. DOI: 10.1080/03067319.2014.940342
13. Kosyakov D.S., Ul'yanovskii N.V., Sorokina E.A., Gorbova N.S. Optimization of sample preparation conditions in the study of lignin by MALDI mass spectrometry // Journal of Analytical Chemistry. 2014. Vol. 69, N 14. P. 1344. DOI: 10.1134/S1061934814140056
14. Kosyakov D.S., Ul'yanovskii N.V., Falev D.I. Determination of triterpenoids from birch bark by liquid chromatography-tandem mass spectrometry // Journal of Analytical Chemistry. 2014. Vol. 69, N 13. P. 1264. DOI: 10.1134/S1061934814130061
15. Kosyakov D.S., Khviyuzov S.S., Ul'yanovskii N.V., Kozhevnikov A.Yu., Bogolitsyn K.G. Supercritical fluid extraction of 1,1-dimethylhydrazine from peaty soils // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2013. Vol. 7, N 7. P. 880. DOI: 10.1134/S1990793113070099

Директор Центра коллективного пользования  
научным оборудованием "Арктика" САФУ,  
канд. хим. наук, доцент

Косяков Д.С.

Верно:

Проректор по научной работе ФГАОУ ВО  
«Северный (Арктический) федеральный  
университет имени М.В. Ломоносова»,  
доктор биол. наук, доцент



Филиппов Б.Ю.

Ученый секретарь ученого совета САФУ,  
канд. мед. наук, доцент

Раменская Е.Б.