

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

*доктора технических наук, профессора Платонова Игоря Артемьевича
на диссертацию Первой Марины Геннадьевны «Идентификация
полихлорбифенилов и продуктов их трансформации», представленную на
соискание ученой степени доктора
химических наук по специальности 1.4.2. Аналитическая химия.*

Актуальность темы диссертации

Известно, что полихлорбифенилы обладают токсичными свойствами и оказывают негативное влияние на здоровье людей. В настоящее время разработаны и применяют несколько типов технологий по уничтожению этих токсикантов (в т.ч. сжигание, электрохимические, химические и др.), однако имеются ограничения в их использовании и при этом отсутствуют методики достоверной оценки их безвредности для окружающей среды. Так, в процессах функционализации традиционно приводятся данные о конверсии исходных ПХБ, но нет исчерпывающих сведений о составе и строении образующихся их производных. Известно, что способность конгенов ПХБ к трансформации зависит от числа и расположения атомов хлора в них и существуют особенности масс-спектрометрического распада производных ПХБ в зависимости от нахождения функциональной группы в орто-, мета- или пара-положении бифенильной структуры.

Таким образом, на сегодняшний день особенно востребовано обязательное аналитическое сопровождение в виде комплекса методик, направленных на обнаружение и идентификацию ПХБ и продуктов их трансформаций в результате производственной эксплуатации и биоконверсии в природных и техногенных объектах.

В связи с вышесказанным разработка и внедрение комплексного подхода к идентификации ПХБ методом газовой хроматографии в различных природных и техногенных объектах при их химической трансформации, хранении, переработке или обезвреживании, что является целью работы Первой М.Г., несомненно является актуальной.

Степень обоснованности научных положений, выводов, рекомендаций, сформулированных в диссертации

Имеющиеся в мировой лабораторной практике для определения ПХБ и их производных методики используют сложные способы и приемы пробоподготовки (флюидная, УЗ-, микроволновая, мембранная или микроэкстракция, дисперсионная, магнитная твердофазная экстракция и др.) и дорогостоящее оборудование (двумерная ГХ-ГХ, ГХ/МС высокого разрешения, ГХ/МС с ионной ловушкой, тандемная ГХ/МС-МС с тройным квадруполем или времяпролетным анализатором и т.д.), которыми не

оснащены лаборатории экологического контроля в России, поэтому существующие подходы трудно применить для проведения рутинных анализов. В связи с чем необходима разработка новых методик, ориентированных на проведение конкретных исследований с учетом специфики анализируемого объекта (природная среда или промышленный продукт) с простой пробоподготовкой и с использованием доступного оборудования. Ограниченные данные по используемым технологиям уничтожения ПХБ не позволяют проводить эффективный мониторинг таких химических процессов, оценивать реакционную способность и остаточное содержание конгенов ПХБ, контролировать образование ПХДД и ПХДФ и исследовать образующиеся продукты трансформаций. Кроме того, для количественной и качественной оценки содержания ПХБ в настоящее время в методиках определения и способах обезвреживания зачастую применяют зарубежные смеси ПХБ. Поэтому при разработке новых методик обнаружения и методов уничтожения необходимо использовать охарактеризованные образцы ПХБ, отражающие состав применявшихся в России технических смесей ПХБ. Выбор методов исследования весьма обоснован, достоверность и надежность полученных результатов сомнений не вызывает. Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертационной работе Первой М.Г., обоснованы и логично вытекают из полученных автором результатов исследования. Выводы соответствуют заявленной цели и поставленным задачам исследования.

Достоверность положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Достоверность основных научных результатов диссертации Первой М.Г. обеспечивается выбранной методологией исследования, результатами анализа современных отечественных и зарубежных научных трудов по исследуемой проблематике, корректно отобранными и примененными методами сбора и обработки статистических данных.

Основные результаты по материалам диссертации опубликованы в 74 работах, из них 35 статей, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ, в том числе 28 статей в изданиях, входящих в международную базу цитирования Scopus; 2 монографии; 2 главы в монографии; 1 патент РФ на изобретения; 34 доклада и тезисов докладов в трудах всероссийских и международных научных конференций и симпозиумов, в которых выполненная автором самостоятельно экспериментальная часть по анализу ПХБ и их производных составила 10-80 % печ. л.

Для экологической оценки окружающей среды ГСО состава раствора Совола 7821-2000 применяется в центрах исследования воды, гигиены и эпидемиологии, агрохимической службы, метеоагентствах, экологических лабораториях. Методики определения ПХБ в воздухе рабочей зоны,

промышленных выбросах, почве, природных и сточных водах, трансформаторных маслах внедрены и используются для оценки загрязненности объектов в лабораториях экологического контроля ООО «Завод Медсинтез» и ФБУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии в Самарской области».

Характеристика структуры и содержания диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения, списка литературы, содержащего 570 библиографических ссылок. Текст работы изложен на 478 страницах, включает в себя 4 уравнения, 35 таблиц, 185 рисунков и 8 приложений.

Необходимо отметить стиль изложения материалов диссертации Первой М.Г., отличающийся последовательностью, ёмкостью и логичностью, что создаёт общее положительное впечатление о работе.

В первой главе «Современные аспекты определения, идентификации, извлечения и переработки полихлорбифенилов» диссертации представлен литературный обзор по способам газохроматографического разделения и анализа ПХБ с различными методами детектирования, а также методам извлечения ПХБ из объектов природного и технического характера. Описаны основные подходы к химической трансформации, переработке (обезвреживания) индивидуальных конгенов и технических смесей ПХБ. Показано, что на настоящий момент не установлены условия хроматографирования для разделения всех 209 индивидуальных конгенов ПХБ или составляющих технических смесей ПХБ. Приведённые в литературных источниках способы переработки ПХБ не обеспечивают их полной конверсии и состав образующихся продуктов практически не идентифицирован. Поэтому остается актуальным поиск экологически безопасных методов обезвреживания ПХБ, не требующих высоких экономических и энергетических затрат и обеспечивающих полное превращение технических смесей ПХБ, с обязательным аналитическим контролем образующихся продуктов.

Во второй главе «Экспериментальная часть» диссертант описывает объекты исследования, используемую аппаратуру, методику анализа качественного и количественного состава смесей «Трихлорбифенил» и «Совол», а так же следующие методики: сульфирование, нитрирование, восстановление нитропроизводных ПХБ, бромирование, карбоксиэтилирование смеси поли(хлорбром)бифенилов, взаимодействие ПХБ с гидроксидом калия в водном ДМСО, взаимодействия ПХБ с алкоксидами натрия в среде ДМСО, взаимодействия ПХБ с метоксидом натрия в среде ДМСО/метанол, взаимодействия ПХБ с гидроксидом калия в среде ДМСО/этанол, взаимодействия ПХБ с метоксидом натрия в среде ДМСО/этанол, взаимодействия ПХБ с полиолами и гидроксидом натрия в среде ДМСО, взаимодействия ПХБ с гидроксидом натрия в среде

полиэтиленгликолей, взаимодействия ПХБ с 2-аминоэтанолом в присутствии щелочи, взаимодействия ПХБ со щелочью в среде полиалканолamines, этерификации продуктов карбонилирования ПХБ, определение ПХБ в трансформаторных маслах, определение ПХБ в воздухе, воде, почве и донных отложениях, гидродегалогенирование ПХБ и производных ПХБ, дехлорирования ПХБ и гидроксипроизводных ПХБ при термическом сольволизе в среде каменноугольного пека, исследование эффективности микробиологической деструкции. Полученные в результате проведенных методов пробоподготовки экстракты анализировали на ГХ.

В третьей главе «Исследование и идентификация полихлорбифенилов в процессах химических трансформаций» была создана библиотека масс-спектрометрических данных функционализированных ПХБ, которая может быть использована для аналитического контроля различных объектов, загрязненных ПХБ, доказан качественный и количественный состав технических смесей «Трихлорбифенил» и «Совол», а также проведен аналитический контроль реакций.

В четвертой главе «Разработка методик определения полихлорбифенилов в природных и промышленных объектах» представлен общий алгоритм разработки методик качественного и количественного определения ПХБ и функционализированных ПХБ в различных объектах (воздушная среда, водные объекты, почва, сорбенты, продукты переработки). Идентификация обнаруженных загрязнителей в объектах проведена с использованием созданной библиотеки масс-спектров функционализированных ПХБ.

Научная новизна исследования

1. Разработан и внедрен комплексный подход к идентификации ПХБ методами ГХ и ГХ/МС в различных природных и техногенных объектах. Предложен алгоритм полного цикла анализа образцов - от установления характера исследуемого объекта, выбора способа извлечения, концентрирования, условий хроматографического определения, до обнаружения, идентификации и количественной оценки ПХБ и их производных в продуктах химической трансформации, переработки, микробиологической деструкции или объектах окружающей среды.

2. Методами ГХ и ГХ/МС проведен аналитический контроль и показана специфика образования производных ПХБ в процессах химической трансформации под действием электрофильных и нуклеофильных агентов. Впервые показано, что в зависимости от расположения и числа атомов хлора в исходных субстратах при сульфировании ПХБ образуются (полихлорбифенил)моносulфоkислоты и S,S-диоксиды полихлордибензотиофенов, при бромировании возможно введение до 5 атомов брома, при нитровании зарегистрированы производные, содержащие от 1 до 4 нитро-групп. Установлено, что при взаимодействии ПХБ с водной

щелочью в среде ДМСО и щелочью в среде полиалканоламинов образуются гидроксиполихлорбифенилы, содержащие 1-2 гидроксигруппы. В реакциях ПХБ с алкоксидами щелочных металлов в присутствии спиртов, с полиолами или 2-аминоэтанолом в присутствии щелочи образуются сложные смеси алкокси-, гидрокси- и гидрокси(алкокси)производных ПХБ, при карбонилировании образуются полихлорбифенилполикарбоновые кислоты, содержащие до 5 карбоксигрупп.

3. Для подтверждения образования и улучшения газохроматографических характеристик функционализированных ПХБ использовали метод дериватизации. Впервые для определения (полихлорбифенил)моносulьфокислот в виде метиловых эфиров использовали обработку триметилортоформиатом, 2-аминоэтоксипроизводных ПХБ – обработку трифторуксусным ангидридом, полихлорбифенилполикарбоновых кислот – этерификацию спиртами.

4. Впервые методом ГХ/МС проведено систематическое изучение и установление особенностей масс-спектрометрического распада (в условиях электронной ионизации) в зависимости от строения, типа, числа, природы и *орто*-, *мета*- или *пара*-расположения функциональной группы в бифенильной структуре 68 серусодержащих производных ПХБ, 170 нитро-, 36 амино-, 150 бром-, 355 гидроксигрупп и 905 алкоксипроизводных ПХБ и 226 сложных эфиров полихлорбифенилполикарбоновых кислот. Установлено, что распад функционализированных ПХБ не зависит от числа атомов хлора, а зависит от природы и расположения функциональной группы в структуре производных. Выявлены характеристичные фрагментарные ионы, образование и интенсивности пиков которых зависят от структуры производных ПХБ.

5. Установлено, что масс-спектры метиловых эфиров (полихлорбифенил)-моносulьфокислот, нитропроизводных ПХБ или бутиловых эфиров галогенированных фенилкоричных кислот отвечают двум или трем типам фрагментации, при этом в случае нахождения сульфо-, нитро- или сложноэфирной группы в *орто*-положении бифенильной структуры характеристичным является пик иона $[M-Cl]^+$. Показано, что масс-спектрометрический распад гидроксигрупп (метокси)- и 2,2,2-трифторэтоксипроизводных ПХБ подобен распаду метоксипроизводных ПХБ и отвечает двум типам: наличие пиков ионов $[M-RCI]^+$ высокой интенсивности или $[M-RCO]^+$ средней интенсивности ($R = CH_3, CF_3CH_2$) соответствует нахождению метокси- или 2,2,2-трифторэтоксигрупп в *орто*- или *пара*-положении, соответственно.

6. Показано, что фрагментации молекулярных ионов амино- или бромсодержащих ПХБ не зависят от расположения аминогруппы или брома в структуре производных. Распад аминопроизводных ПХБ проходит отрывом H_2CN -группы, затем атомов хлора, бромированных ПХБ – последовательным отрывом галогенов. Показано, что в масс-спектрах алкоксипроизводных ПХБ фрагментация молекулярных ионов практически не зависит от строения и расположения алкоксигруппы: основным направлением фрагментации

является последовательный выброс алкена в зависимости от числа введенных алкокси-групп. Распад алкиловых эфиров полихлорбифенилполикарбонновых кислот проходит одинаково и не зависит от строения алкильного заместителя: базовым в масс-спектрах моноалкиловых эфиров является пик иона $[M-RCO]^+$, а в масс-спектрах эфиров, содержащих две, три, четыре или пять сложноэфирных группы фрагментация проходит путем последовательного отрыва всех ROCO-групп ($R = CH_3, C_2H_5, CF_3CH_2$).

7. Впервые показано использование сорбента на основе тефлона для определения ПХБ в трансформаторном масле с помощью многослойных колонок, что позволяет достичь предела обнаружения ПХБ в масле на уровне 20 ppm.

8. Впервые методом ГХ/МС установлено, что восстановительное гидродехлорирование ПХБ и функционализированных ПХБ проходит не только в присутствии Pd-углеродных катализаторов, но и при использовании термического сольволиза в среде каменноугольного пека.

9. Методами ГХ и ГХ/МС установлено, что с увеличением степени хлорирования ПХБ, алкокси- и гидроксипроизводных ПХБ эффективность их микробиологической деструкции под действием штаммов рода *Rhodococcus* понижается, наличие гидрокси- или алкокси-группы увеличивает эффективность разложения производных ПХБ, а строение функциональной группы практически не оказывает влияние на степень деструкции. Показано, что полная деструкция ПХБ и их производных достигается за 4–14 дней и не регистрируется образование других, отличных от исходных, и опасных для окружающей среды производных ПХБ.

Замечания по диссертации

1. Вызывает сомнение в заявлении, высказанном автором на стр. 31, где говорится, что недостатки детектора электронного захвата в следствии небольшого линейного диапазона чувствительности к мешающим веществам практически отсутствует в микро-ЭЗД.

2. Не нашел у автора конфигурации газового хроматографа, одновременно работающего с ДЭЗ и МС.

3. Автором не делается вывода по подглавам.

4. Стр. 39, хотелось бы уточнить у автора, что такое «метод выбранных пиков», а также уточнить, что автор подразумевает под вторичными стандартами.

5. Стр. 40. Неудачное название подглавы 1.3 и поражает очень широкий круг объектов исследования, который сконцентрирован в параграфе 1.3.

6. Вызывает сомнение то, что ускоренная экстракция горячими растворителями, а также субкритическая экстракция представляет собой автоматизированный метод экстракции (стр. 41).

7. Не ясно описание двухфазной мембранной микроэкстракции (стр. 44), кроме того, в литературном обзоре не делается ссылок на работы

профессоров Крылова В.А., Другова Ю.С., Йоффе Б.В., Зенкевича И.Г.

8. На стр. 46 не ясно представлено использование в качестве адсорбентов углеродных наночастиц.

9. На стр. 47 говорится об использовании монолитного капилляра. Хотелось бы уточнить, что подразумевается под этим.

10. На стр. 90 неудачно описана методика пробоподготовки, вызывает сомнение ее реализация и воспроизведение.

11. Стр. 91. Очень желательна блок-схема по процедуре подготовки проб к анализу. Текстовый вариант вызывает много сомнений, особенно это касается градуировки ГХ-системы. Хотелось бы уточнить у автора, как обеспечивается аспирация воздуха со скоростью 0,5 л/мин через патрон с заполненной Диапаком С16 и с каким зернением.

12. Вызывает сомнения реализация методики пробоподготовки при проведении жидкостной экстракции (стр.92).

13. Стр. 92. По определению ПХБ в водных средах методом жидкостной экстракции: возникли вопросы по количеству гексана, который добавляют для экстракции линдана.

14. На стр. 278, параграф 4.3 не представлена полная схема подготовки пробы к анализу и не представлены метрологические характеристики.

15. На стр. 279 автором предложена методика определения ПХБ, обеспечивающая высокую воспроизводимость результатов измерений, но не представлены данные по воспроизводимости и нет ссылок на литературные данные, или это методика разработана автором впервые?

16. Стр. 300. Автором работы была сформирована библиотека масс-спектров ПХБ с использованием которых проводилась идентификация. Возникает вопрос: почему при выполнении работы не рассчитывали линейный или логарифмический индексы удерживания для составления совместного банка данных?

Заключение

Диссертация Первой Марины Геннадьевны на тему «Идентификация полихлорбифенилов и продуктов их трансформации», представленная на соискание ученой степени доктора химических наук, является законченной научно-квалификационной работой, выполненной на высоком уровне. Достижение поставленной в диссертационном исследовании цели сопряжено с решением целого комплекса задач, имеющих теоретическое и прикладное значение. В результате диссертантом разработаны инструменты для планирования и оценки эффективности производственной программы малых и средних производственных предприятий.

Диссертация и автореферат соответствуют пунктам Паспорта специальности 1.4.2. Аналитическая химия: 2. Методы химического анализа (химические, физико-химические, атомная и молекулярная спектроскопия,

хроматография, рентгеновская спектроскопия, масс-спектрометрия, ядерно-физические методы и др.); 4. Методическое обеспечение химического анализа; 8. Методы маскирования, разделения и концентрирования; 10. Анализ органических веществ и материалов; 12. Анализ объектов окружающей среды; 18. Аналитический контроль технологических процессов.

Автореферат диссертации М.Г. Первой полностью соответствует тексту диссертации, отражает ее основное содержание, имеет логически грамотное построение и последовательность изложения результатов исследования.

По результатам диссертационного исследования автором опубликовано достаточное количество научных работ. Диссертационная работа удовлетворяет требованиям п. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ, а ее автор, Перова Марина Геннадьевна, заслуживает присуждения степени доктора химических наук по специальности 1.4.2. Аналитическая химия.

Официальный оппонент:

доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой химии, федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» (Самарский университет)



Платонов Игорь Артемьевич

Контактная информация:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» (Самарский университет) 443086, Россия, г. Самара, Московское шоссе, д. 34

Тел.: (846)3351826

Факс: (846)3351836

E-mail: ssau@ssau.ru

Кафедра химии: тел.: (846)3341806

E-mail: pia@ssau.ru



« 2 » декабря 2024 г.