

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Байгильдиевой Дилары Иршатовны
*«Хромато-масс-спектрометрический анализ состава рукописных штрихов
при естественном и искусственном старении бумажных документов»*,
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 02.00.02 - Аналитическая химия

Диссертационная работа Байгильдиевой Дилары Иршатовны посвящена изучению возможностей применения масс-спектрометрии для детектирования продуктов деградации пасты шариковой ручки в результате старения для определения сроков давности ее нанесения.

Актуальность темы исследований не вызывает сомнения, так как оценка сроков составления или установление даты подписания документов - одна из важнейших задач их экспертизы. Применение для решения этой задачи современных масс-спектрометрических подходов обеспечивает надежность получаемых результатов в сочетании с экспрессностью проведения измерений, что подчеркивает высокую востребованность выбранного направления работы.

Степень обоснованности, достоверности и новизны научных положений, выводов, рекомендаций и заключений. Достоверность полученных результатов подтверждается применением современных физико-химических методов исследования с использованием поверенных средств измерений, получением воспроизводимых экспериментальных данных, не противоречащих современным научным представлениям и закономерностям. Полученный массив масс-спектральных данных квалифицированно

обработан, применены математические подходы позволяющие повысить достоверность получаемых результатов. На основе его анализа сделаны оригинальные выводы об основных направлениях фрагментации характеристичных ионов в условиях тандемной масс-спектрометрии, что позволило идентифицировать красители и продукты их деградации. Полученные данные позволили провести сравнительное изучение процессов разрушения молекул красящих веществ в условиях искусственного и естественного старения. Обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций, сделанных в работе, подтверждается публикациями соискателя в рецензируемых научных журналах и докладами на международных и всероссийских научных конференциях. Основные положения и выводы, представленные в диссертационной работе, не вызывают сомнений.

Значимость результатов диссертационной работы для науки и практики. Научная значимость работы заключается в развитии общих представлений о закономерностях фрагментации ионов красителей в условиях тандемной масс-спектрометрии. Разработанные автором методики представляют большую ценность для практических экспертных работ в области установления подлинности документов, а так же могут быть использованы при разработке красителей.

Общая характеристика диссертационной работы. Диссертационная работа Байгильдиевой Д.И. построена традиционно и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка литературы, включающего 125 источников, и приложений с полученными масс-спектральными данными. Материал диссертационной работы изложен на 132 страницах, содержит 72 рисунка и 14 таблиц.

Собственным результатам автора предшествует обстоятельный литературный обзор, состоящий из трех разделов. В нем подробно описан состав паст, применяемых в современных шариковых ручках, процессы, происходящие при их экспозиции на открытом воздухе и существующие к моменту проведения диссертационной работы методы изучения состава паст и продуктов деградации их компонентов. Критический литературный обзор вполне обосновывает выбор темы диссертационной работы.

Вторая глава работы посвящена описанию условий и процедур пробоподготовки, проведения экспериментов, режимов работы оборудования и использованных в работе реагентов и расходных материалов.

В третьей главе автор излагает результаты работы. Первая три части главы посвящены разработки масс-спектрометрических подходов к детектированию компонентов распространенных паст для шариковых ручек. Автором показано, что использование метода прямого ввода анализируемой пробы в масс-спектрометр в потоке подвижной фазы позволяет исключить влияние матричного эффекта, что критически важно для получения достоверных результатов. Автором проведена большая работа по оптимизации параметров работы источника ионов, что позволило достигнуть максимальной чувствительности. Крайне важным представляются результаты использования tandemной масс-спектрометрии: автором определены наиболее подходящие условия активации родительских ионов и установлены основные направления их дальнейшей фрагментации.

В четвертой части третьей главы автор излагает пути решения одной из ключевых проблем в рамках выбранного направления исследований: определение наиболее эффективных способов извлечения компонентов паст и продуктов их деградации из штриха на бумаге и параметров их дальнейшего разделение. Масштабная работа по выбору оптимальных экстрагентов позволила автору установить, что наилучшим из них является

метанол, а сравнения различных вариантов хроматографических систем и условий проведения разделения выявить наиболее удачное их сочетание.

Разработанные автором подходы к извлечению, разделению и детектированию красителей из рукописного штриха позволили перейти к изучению процессов их старения в различных условиях. В пятой, шестой и седьмой части третьей главы автор подробно рассматривает процессы протекающие при искусственно вызванных и естественных условиях деградации. Результатом этой работы стало формирование массива масс-спектрометрических данных, характеризующих эти образцы, и выявление основных продуктов разрушения красителей в различных условиях.

Дальнейшая обработка полученного массива методом главных компонент, описанная в восьмой части третьей главы диссертационной работы подтвердила наличие различий в процессах деградации красителей в ходе естественного и искусственного старения. Таким образом, разработанные автором методы исследований позволяют выявлять факты фальсификации документов посредством их искусственного старения.

В целом работа представляет собой завершенное оригинальное научное исследование, тематика которого и полученные результаты соответствуют заявленной специальности 02.00.02 - Аналитическая химия. Основное содержание диссертации опубликовано в трех статьях в журналах, индексируемых в международных базах данных. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Замечания и вопросы по диссертационной работе не носят принципиального характера, а относятся, скорее, к редакторской правке:

1. Название работы выглядит слишком общим: из всех вариантов хроматомасс-спектрометрии, которая кроме ВЭЖХ/МС включает и ГХ/МС, автором был использован только метод ВЭЖХ/МС-ИЭР.

2. Не вполне понятна причина исключения из работы метода ГХ/МС, который, вероятно, мог бы облегчить идентификацию продуктов деградации красителей с потерей полярных функциональных групп.
3. В работе присутствуют терминологические ошибки и не удачные выражения. Например, автор неоднократно указывает энергию соударения в вольтах (например, подпись к рис.34 или последний абзац на стр.79). Вместе с тем, энергия в вольтах измеряться не может, в этих величинах указывается разница потенциалов ускоряющая ион при его прохождении через ячейку соударений, сама же энергия указывается в эВ. Так же автор неоднократно оперирует термином «масс-анализатор», и если при описании используемого оборудования это вполне обосновано, то фраза «метод прямого ввода анализируемой пробы в масс-анализатор» (автореферат, с.11, второй абзац) и другие упоминания этого понятия (например с.83, второй абзац) ошибочны: образец вводится не в масс-анализатор, а в масс-спектрометр, частью которого масс-анализатор является.

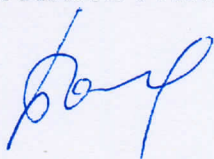
Высказанные замечания не затрагивают сути проведенного исследования и не противоречат сделанным в работе выводам и выносимым на защиту положениям.

Таким образом, можно заключить, что по объему теоретических и экспериментальных исследований, их актуальности, научной новизне и практической значимости диссертация Байгильдиевой Д.И. полностью соответствует требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации отвечает паспорту специальности 02.00.02 – «Аналитическая химия» (по химическим наукам), а также критериям, установленным в пп. 2.1 – 2.5 Положения присуждения ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, а также

оформлена, согласно положениям №5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова. Автор диссертационной работы, Байгильдиева Дилара Иршатовна, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – «Аналитическая химия».

Ведущий научный сотрудник ИНХС РАН.

к.х.н.



Борисов Роман Сергеевич

«4» сентября 2019 г.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки ордена
Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В.
Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН), 119991, ГСП-1, Москва,
Ленинский проспект, 29
e-mail: borisov@ips.ac.ru

Подпись Р.С. Борисова удостоверяю:

Ученый секретарь ИНХС РАН,

к.х.н, доц.



Ю.В.Костина