

ОТЗЫВ официального оппонента
о диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук Байгильдиевой Дилары Иршатовны
на тему: «Хромато-масс-спектрометрический анализ состава
рукописных штрихов при естественном и искусственном старении
бумажных документов»
по специальности 02.00.02 – «Аналитическая химия»

Датирование записей относится к наиболее сложным задачам криминалистической экспертизы. В состав чернил, помимо красителей, входят растворители, модификаторы, эмульгаторы, стабилизаторы, регуляторы и другие вспомогательные реагенты. Продолжаются попытки реализации комплексного подхода к датированию записей, учитывающего трансформации во времени всех компонентов чернил, однако большинство исследований в данной области направлено на установление изменений в структуре красителей, отвечающих на характер и длительность воздействия внешних факторов. В настоящее время стандартизованных подходов к датированию записей не существует. Несмотря на значительный объем исследований, в обозримом будущем не приходится ожидать радикального решения проблем в данной области. Атрибуция чернил (состав, марка, производитель) и датирование записи на первый взгляд представляются разными задачами, но на практике часто являются суммой неизвестных. До настоящего времени нет четких рекомендаций, какие свойства чернил отнести к стабильным (для атрибуции), а какие к изменчивым (для датирования). Обилие нерешенных вопросов в области установления подлинности и датирования записей обуславливает **актуальность темы** диссертационной работы Д.И.Байгильдиевой. В качестве объекта исследований из всех компонентов чернил автор выбирает наиболее информативный – красители. Цели же исследования охватывают разработку способа идентификации красителей и продуктов их деградации, а также оценку степени деградации и изучение кинетики деградации красителей.

Поставленные цели достигаются средствами аналитической химии с применением техники масс-спектрометрии с прямым вводом пробы в масс-спектрометр в потоке подвижной фазы или через хроматографическую колонку в режиме градиентного элюирования. Для исследования кинетических профилей деградации красителей и подтверждения структуры красителей и продуктов их деградации успешно применено сочетание диодно-матичного и масс-спектрометрического детектирования. Работа выполнена на современном уровне, с использованием прецизионной аналитической техники, автором выбрана правильная стратегия для статистической обработки данных. Все это обеспечивает **достоверность результатов работы.**

В литературном обзоре (глава 1) подробно охарактеризованы все компоненты чернил с особым вниманием к красителям – основным анализам диссертационной работы. Охарактеризованы известные способы датирования записей, основанные на отверждении смол, улетучивании растворителей и деградации красителей. Выполнен обзор аналитических методов, используемых для исследования кинетики деградации красителей. Обоснована ведущая роль методов хромато-масс-спектрометрии.

Во 2-й главе суммированы сведения об основном и вспомогательном оборудовании, материалах и технике экспериментов. В таблице 5 суммированы объекты исследования – 20 образцов паст шариковых ручек различных марок и цветов. Описаны условия приготовления экстрактов и нанесения их на бумагу, а также условия ВЭЖХ-МС и ВЭЖХ-ДМД анализа, представлены процедуры идентификации красителей и исследования кинетики их деградации в естественных условиях и в выбранных режимах искусственного старения.

В 3-ей главе представлены основные результаты работы и их обсуждение. Установлен набор характеристичных ионов для идентификации красителей синих паст шариковых ручек методом прямого ввода пробы в

детектор в потоке. Преимуществом данного подхода, по мнению соискателя, является возможность сравнивать и вычитать масс-спектры экстрактов штрихов образцов и масс-спектры экстрактов бумаги и, таким образом, выявлять сигналы ионов, относящихся к пастам ручек. Также представлены ход и результаты оптимизации режимов экстракции красителей из рукописных штрихов и инструментального анализа экстрактов. В отсутствие образцов сравнения пределы обнаружения красителей заменены предельными величинами допустимого разбавления. Разделы 3.5 - 3.8 посвящены исследованию характера, глубины и кинетики деградации некоторых красителей в естественных и искусственных условиях. Завершают работу выводы, закономерно вытекающие из текста диссертации.

Диссертация читается с большим интересом, материал представлен достаточно подробно, последовательно, логично. В работе практически нет опечаток. Автор обнаруживает глубокие познания в теории и практике аналитической химии, прекрасно владеет научной лексикой. Автореферат в полной мере отражает содержание диссертации. Научные задачи, сформулированные автором, решены. Цель исследования достигнута. Положения, выносимые на защиту, обоснованы. Результаты работы отражены в достаточном количестве публикаций и прошли апробацию на всероссийских и международных конференциях.

Научная новизна исследования заключается:

- в представлении масс-спектров образцов экстрактов штрихов шариковых ручек, полученных с помощью прямого ввода пробы в масс-спектрометр в потоке подвижной фазы и очищенных от фоновых сигналов;
- в способе дифференциации паст шариковых ручек в пределах 3-х групп в соответствии с набором красителем, устанавливаемым с помощью разработанных автором подходов;

- в том, что получены и математически описаны кривые деградации красителей в естественных и искусственных условиях старения.

Практическая значимость работы заключается в разработке подходов к выявлению фальсификации рукописных записей, выполненных шариковыми ручками. Выбран удачный способ обработки первичных данных, который может быть взят на вооружение при моделировании естественного и искусственного старения красителей и установлении различий в кинетике деградации красителей в этих экспериментах. Разработанные экспериментальные подходы могут быть успешно применены в дальнейших исследованиях, охватывающих более широкий спектр красителей и процедур искусственного старения документов. Результаты работы можно порекомендовать к внедрению в практику криминалистических лабораторий. Работа выполнена в области, практически не освоенной отечественными аналитиками. Вместе с тем, исследования в данной области отвечают на запрос практики и нуждаются в поддержке.

При ознакомлении с работой возник ряд замечаний и вопросов, нуждающихся в пояснениях.

1. По мнению автора (стр. 6, научная новизна), «доказано, что деградация красителей в условиях естественного старения не может быть смоделирована в условиях искусственного старения». С точки зрения оппонента, такое утверждение выглядит слишком категоричным. Соискателем исследованы только два режима искусственного старения, причем в рамках ограниченных вариаций условий их применения. Есть много других способов, возможно сочетанное применение разных способов. Кроме того, в модельных экспериментах трудно учесть все внешние факторы и степень их влияния. Утверждение правомерно для исследованных образцов и условий и не может иметь общего характера. Отметим, что данное замечание относится лишь к формулировке положения и не подвергает сомнению достоверность сравнительного исследования деградации

красителей в условиях естественного и искусственного старения, проведенного соискателем.

2. При оптимизации условий анализа некоторые варианты могли быть отклонены без экспериментальной проверки, в частности, вода в качестве экстрагента или изократический режим элюирования при хроматографическом разделении.

3. Образцы состава для большинства красителей, идентифицированных в составе паст шариковых ручек, доступны. Идентификация на основе совокупности точных значений m/z , λ_{\max} и МС/МС-спектров фрагментаций достаточно надежна, но подтверждением идентификации с помощью образцов сравнения не стоило пренебрегать, если эти образцы доступны.

4. Подробное изложение литературных данных (в частности, идентификационные характеристики синих красителей – таблица 8) в главе, посвященной представлению и обсуждению собственных результатов, несколько осложняет восприятие. Эти сведения должны быть представлены в литературном обзоре, а при обсуждении собственных результатов, следовало ограничиться ссылкой.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.02 – «Аналитическая химия» (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова, а также оформлена, согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Таким образом, соискатель Байгильдиева Дилара Иршатовна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – «Аналитическая химия».

Официальный оппонент:

доктор химических наук,
заведующая лабораторией аналитической токсикологии
Федерального государственного унитарного предприятия
«Научно-исследовательский институт гигиены,
профпатологии и экологии человека»
Федерального медико-биологического агентства
(ФГУП «НИИ ГПЭЧ» ФМБА России)
188663, Ленинградская область, Всеволожский район,
г.п. Кузьмолловский, ст. Капитолово, корп. №93

Савельева Елена Игоревна



07.08.2019

Контактные данные:

тел.: 7(812)4496177 доб. 240, e-mail: savelieva@rihophe.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена докторская диссертация: 20.02.23 – «Поражающее действие
специальных видов оружия, средства и способы защиты»;

Кандидатская диссертация - 02.00.02 – «Аналитическая химия»

Адрес места работы:

188663, Ленинградская область, Всеволожский район,
г.п. Кузьмолловский, ст. Капитолово, корп. №93,
ФГУП «НИИ ГПЭЧ» ФМБА России,
лаборатория аналитической токсикологии
Тел.: 7(812)4496177 доб. 240; e-mail: savelieva@rihophe.ru

Подпись сотрудника

ФГУП «НИИ ГПЭЧ» ФМБА России

Е.И. Савельевой удостоверяю:

ученый секретарь ФГУП «НИИ ГПЭЧ»,

профессор В.П. Козяков



07.08.2019