ОТЗЫВ

официального рецензента на диссертационную работу

Бакайкиной Надежды Викторовны на тему «Определение продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина в почве и воде с использованием твердофазной микроэкстракции», предоставленную на соискание степени доктора философии (PhD) по образовательной программе «8D05301 – Химия»

№ п/п	Критерии	Соответствие критериям (подчеркнуть один из вариантов ответа)	Обоснование позиции официального рецензента (замечания выделить курсивом)
1.	Тема диссертации (на дату ее утверждения) соответствует направлениям развития науки и/или государственным программам	1.1 Соответствие приоритетным направлениям развития науки или государственным программам:	Работа выполнена в рамках проектов Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан «Разработка и внедрение «зеленых» методик определения органических токсикантов в почвах» (3661/ГФ4, 2015-2017 гг.), «Разработка методик анализа, материалов и оборудования для экономически-эффективного «зеленого» экологического мониторинга» (AP05133158, 2018-2020 гг.).
		1) диссертация выполнена в рамках проекта или целевой программы, финансируемого(ой) из государственного бюджета (указать название и номер проекта или программы);	
		2) диссертация выполнена в рамках другой государственной программы (указать название программы);	
		3) диссертация соответствует приоритетному направлению развития науки, утвержденному Высшей научно-технической комиссией при Правительстве Республики Казахстан (указать направление).	
2.	Важность для науки	Работа **вносит**/не вносит существенный вклад в науку, а ее важность хорошо **раскрыта**/не раскрыта.	Полученные результаты, по разработке методик количественного и полуколичественного определения основных продуктов трансформации НДМГ в почве и воде с

			использованием парофазной твердофазной микроэкстракции, относятся к актуальным проблемам аналитической и органической химии и имеют большое значение для охраны окружающей среды. Важность данного исследования раскрыта в диссертационной работе на высоком научном уровне. В диссертации показана значимость полученных данных для науки и применимость разработанных методик в ходе анализа реальных образцов почв и снега, отобранных в местах падения ракет-носителей
3.	Принцип самостоятельности	Уровень самостоятельности: **1) высокий;** 2) средний; 3) низкий; 4) самостоятельности нет.	Автором самостоятельно выполнен анализ научной литературы в области исследования, изучены методики, проведены лабораторные исследования, а также выполнены обобщение и интерпретация полученных результатов.

4.	Принцип внутреннего единства	4.1 Обоснование актуальности диссертации:	Обоснование актуальности работы представлено в литературном обзоре. Проблема идентификации продуктов трансформации НДМГ имеет большое значение для оценки вреда для экологии, наносимого космическими программами. Существует большое количество аналитических подходов к определению НДМГ и продуктов его трансформации. Однако они имеют ряд важных недостатков, ограничивающих широкое применение в экологическом мониторинге. В связи с этим, разработка экспрессного способа мониторинга продуктов трансформации НДМГ с низким пределом обнаружения является актуальной проблемой.
		1) **обоснована;**	
		2) частично обоснована;	
		3) не обоснована.	
		4.2 Содержание диссертации отражает тему диссертации:	Содержание диссертации **полностью отражает** тему диссертационной работы
		1) отражает;	
		2) частично отражает;	
		3) не отражает.	
		4.3. Цель и задачи соответствуют теме диссертации:	Цель и задачи соответствуют

		1) соответствуют;	теме диссертационной работе. Исследование посвящено разработке методик определения основных продуктов трансформации НДМГ в почве и воде с использованием парофазной твердофазной микроэкстракции в сочетании с газовой хромато-масс-спектрометрией.
		2) частично соответствуют;	
		3) не соответствуют.	
		4.4 Все разделы и положения диссертации логически взаимосвязаны:	Все разделы и положения диссертационной работы логически взаимосвязаны, выводы полностью отражают результаты исследования. Результаты работы соответствуют цели и задачам.
		1) полностью взаимосвязаны;	
		2) взаимосвязь частичная;	
		3) взаимосвязь отсутствует.	
		4.5 Предложенные автором новые решения (принципы, методы) аргументированы и оценены по сравнению с известными решениями:	В литературном обзоре проведен анализ существующих способов определения НДМГ различными методами. Указаны недостатки существующих подходов. Предложенные автором методики аргументированы и подтверждены соответствующими экспериментальными данными. Кроме того, представлены ограничения использования разработанных подходов при работе с реальными образцами, содержащими продукты
		1) критический анализ есть;	
		2) анализ частичный;	
		3) анализ представляет собой не собственные мнения, а цитаты других авторов;	
		4) анализ отсутствует.	

			трансформации НДМГ.
5.	Принцип научной новизны	5.1 Научные результаты и положения являются новыми?	Представленные результаты по анализу продуктов трансформации НДМГ сочетанием парофазной твердофазной микроэкстракции (ПТФМЭ) с последующим определением методом газовой хромато-масс-спектрометрии являются полностью новыми, ранее не представленными в литературе. Изучение влияния параметров ПТФМЭ, влияние матричного эффекта на возможность одновременного определения нескольких продуктов трансформации НДМГ представлено впервые. Разработка методики на основе ПТФМЭ и применение ее для анализа реальных образов снега и почвы, загрязненных НДМГ, с использованием газовой хроматографии и тандемной масс-спектрометрии также представлено впервые.
		1) полностью новые;	
		2) частично новые (новыми являются 25-75%);	
		3) не новые (новыми являются менее 25%).	
		5.2 Выводы диссертации являются новыми?	Выводы диссертации являются полностью новыми, поскольку основаны на экспериментальных данных полученных впервые.
		1) полностью новые;	
		2) частично новые (новыми являются 25-75%);	
		3) не новые (новыми являются менее 25%).	

		5.3 Технические, технологические, экономические или управленческие решения являются новыми и обоснованными:	Разработанные методики имеют очевидные преимущества перед другими доступными методиками и могут быть рекомендованы для применения в программах экологического мониторинга деятельности космодромов по всему миру, использующих ракетное топливо на основе гидразина. Поскольку разработанные методики характеризуются экспрессностью, низким пределом обнаружения и возможностью одновременного определения нескольких продуктов трансформации НДМГ. Также разработанные методики могут быть внедрены в научно-исследовательские лаборатории.
		1) полностью новые;	
		2) частично новые (новыми являются 25-75%);	
		3) не новые (новыми являются менее 25%).	
6.	Обоснованность основных выводов	Все основные выводы **основаны**/не основаны на весомых с научной точки зрения доказательствах либо достаточно хорошо обоснованы (для qualitative research (куолитатив ресеч) и направлений подготовки по искусству и гуманитарным наукам).	Все основные выводы подтверждены большим массивом экспериментальных данных, полученных на современном оборудовании и хорошо обоснованы. Степень достоверности полученных результатов не вызывает сомнения.

7.	Основные положения, выносимые на защиту	Необходимо ответить на следующие вопросы по каждому положению в отдельности: 7.1 Доказано ли положение **1** ? **1) доказано;** 2) скорее доказано; 3) скорее не доказано; 4) не доказано; 5) в текущей формулировке проверить доказанность положения невозможно. 7.2 Является ли тривиальным? 1) да; **2) нет;** 3) в текущей формулировке проверить тривиальность положения невозможно. 7.3 Является ли новым? **1) да;** 2) нет; 3) в текущей формулировке проверить новизну положения невозможно. 7.4 Уровень для применения: 1) узкий; 2) средний; **3) широкий;** 4) в текущей формулировке проверить уровень применения положения невозможно. 7.5 Доказано ли в статье? **1) да;** 2) нет; 3) в текущей формулировке проверить доказанность положения в статье невозможно.	**Положение 1** доказано в экспериментальной части работы. Не является тривиальным, так как требует экспериментальных данных, полученных в разных условиях. Концентрации МТА, ДМФА и НДМА определены в 19 образцах загрязненной почвы на разной глубине. Является широким, несмотря на то, что актуально только для трех веществ НДМА, ДМФА и МТА, экстрагированных из песчаных и суглинистых почв, но апробировано на реальных образцах **Положение 2** доказано в экспериментальной части работы. Основываясь на большом экспериментальном материале, показаны возможности применения предложенного подхода к оценке примерных концентраций 1,3-диметил-1Н-1,2,4-триазола (ДМТА), ДМААН, ФДМГ и других продуктов трансформации НДМГ в образцах почвы с использованием различных параметров экстракции.

		7.1 Доказано ли положение **2** ? **1) доказано;** 2) скорее доказано; 3) скорее не доказано; 4) не доказано; 5) в текущей формулировке проверить доказанность положения невозможно. 7.2 Является ли тривиальным? 1) да; **2) нет;** 3) в текущей формулировке проверить тривиальность положения невозможно. 7.3 Является ли новым? **1) да;** 2) нет; 3) в текущей формулировке проверить новизну положения невозможно. 7.4 Уровень для применения: 1) узкий; 2) средний; **3) широкий;** 4) в текущей формулировке проверить уровень применения положения невозможно. 7.5 Доказано ли в статье? **1) да;** 2) нет; 3) в текущей формулировке проверить доказанность положения в статье невозможно. 7.1 Доказано ли положение **3** ?	Положение является новым, так как разработанные методики впервые апробированы при определении сразу нескольких продуктов трансформации в реальных образцах, что также подтверждает широкую область применения разработанного подхода. **Положение 3** подтверждено экспериментальными данными. Впервые протестирован подход калибровки основанный на совмещении метода добавок и внутреннего стандарта для определения продуктов трансформации НДМГ в почве с использованием ПТФМЭ. Впервые оптимизированы параметры химической ионизации молекул для тандемного масс-спектрометрического детектирования продуктов трансформации НДМГ. Уровень для применения широкий - подход апробирован на анализе реальных образцов, загрязненных НДМГ.

		1) доказано; 2) скорее доказано; 3) скорее не доказано; 4) не доказано; 5) в текущей формулировке проверить доказанность положения невозможно. 7.2 Является ли тривиальным? 1) да; **2) нет;** 3) в текущей формулировке проверить тривиальность положения невозможно. 7.3 Является ли новым? **1) да;** 2) нет; 3) в текущей формулировке проверить новизну положения невозможно. 7.4 Уровень для применения: 1) узкий; 2) средний; **3) широкий;** 4) в текущей формулировке проверить уровень применения положения невозможно. 7.5 Доказано ли в статье? **1) да;** 2) нет; 3) в текущей формулировке проверить доказанность положения в статье невозможно. 7.1 Доказано ли положение **4** ? **1) доказано;** 2) скорее доказано;	**Положение 4** подтверждено экспериментальным данными. Впервые подобраны оптимальные температура и время ПТФМЭ для основных летучих и полулетучих продуктов трансформации НДМГ для образцов воды. Выбранные условия ТФМЭ обеспечивают наибольшие отклики большинства продуктов трансформации. Так как определение продуктов трансформации НДМГ с помощью данного способа показано на примере определения нескольких его продуктов, то уровень для применения можно считать достаточно широким

		3) скорее не доказано; 4) не доказано; 5) в текущей формулировке проверить доказанность положения невозможно. 7.2 Является ли тривиальным? 1) да; **2) нет;** 3) в текущей формулировке проверить тривиальность положения невозможно. 7.3 Является ли новым? **1) да;** 2) нет; 3) в текущей формулировке проверить новизну положения невозможно. 7.4 Уровень для применения: 1) узкий; 2) средний; **3) широкий;** 4) в текущей формулировке проверить уровень применения положения невозможно. 7.5 Доказано ли в статье? **1) да;** 2) нет; 3) в текущей формулировке проверить доказанность положения в статье невозможно.	
8.	Принцип достоверности.	8.1 Выбор методологии - обоснован или методология достаточно подробно описана:	Выбранная методология исчерпывающе обоснована в литературном обзоре и применена в экспериментальной части.
	Достоверность источников и предоставляемой информации	**1) да;**	

		2) нет.	
		8.2 Результаты диссертационной работы получены с использованием современных методов научных исследований и методик обработки и интерпретации данных с применением компьютерных технологий:	Результаты получены с использованием современного хромато-масс-спектрометрического оборудования. Обработка данных проведена с использованием соответствующих компьютерных программ.
		1) да;	
		2) нет.	
		8.3 Теоретические выводы, модели, выявленные взаимосвязи и закономерности доказаны и подтверждены экспериментальным исследованием (для направлений подготовки по педагогическим наукам результаты доказаны на основе педагогического эксперимента):	Все сделанные выводы и полученные закономерности подтверждены большим набором экспериментальных данных, в том числе, с использованием стандартных образцов. Разработанная методика отработана на реальных образцах, загрязненных НДМГ.
		1) да;	
		2) нет.	
		8.4 Важные утверждения **подтверждены**/частично подтверждены/не подтверждены ссылками на актуальную и достоверную научную литературу.	Все важные утверждения полностью подтверждены ссылками на актуальную литературу и также проведен анализ результатов полученных диссертантом с мировыми научными результатами
		8.5 Использованные источники литературы **достаточны**/не достаточны для литературного обзора.	Список литературы включает 137 ссылок и охватывает большинство работ по идентификации НДМГ методами хромато-масс-спектрометрии

9	Принцип практической ценности	9.1 Диссертация имеет теоретическое значение:	Диссертация безусловно имеет важное теоретическое значение, так как разработана новые методика определения продуктов трансформации НДМГ, что важно как для аналитической, физической химии и экологического анализа. В работе детально изучены все аспекты предлагаемой методики и данный подход может быть применен в анализе объектов окружающей среды
		1) да;	
		2) нет.	
		9.2 Диссертация имеет практическое значение и существует высокая вероятность применения полученных результатов на практике:	Идентификация продуктов трансформации НДМГ является важной задачей в области охраны окружающей среды. Взаимодействуя с окружающей средой, НДМГ способен образовывать десятки продуктов трансформации, часть из которых обладает канцерогенностью и токсичностью сопоставимой с самим НДМГ. Разработанный подход был апробирован на реальных образцах, позволяет одновременно определять несколько продуктов трансформации с низким пределом обнаружения. Данная методика может иметь
		1) да;	
		2) нет.	

			применение при мониторинге загрязнения окружающей среды, возникающего в результате ракетно-космической деятельности.
		9.3 Предложения для практики являются новыми:	Методика использования ПТФМЭ с последующим ГХ-МС анализом ранее не была использована для анализа продуктов трансформации НДМГ и предложенный подход является полностью новым.
		1) полностью новые;	
		2) частично новые (новыми являются 25-75%);	
		3) не новые (новыми являются менее 25%).	
10.	Качество написания и оформления	Качество академического письма:	Диссертация написана хорошим научным языком. Язык диссертации одновременно хорошо понятен читателю, но при этом является достаточно точным и формальным.
		1) высокое;	
		2) среднее;	
		3) ниже среднего;	
		4) низкое.	
11.	Замечания к диссертации	1) В целом актуальность и новизна диссертации не вызывает сомнения. Продукты трансформации НДМГ, попавшие в окружающую среду за десятилетия эксплуатации ракет, использующих НДМГ в качестве горючего, до сих пор представляют существенную опасность. Однако необходимо заметить, что ряд перечисленных во введении ракет (Космос, Днепр, Циклон) выведены из эксплуатации 10-15 лет назад. То же относится и к европейской ракете Arian-4, использовавшей НДМГ, но выведенной из эксплуатации в 2004 году. Новые поколения ракет-носителей Arian (Arian 5, Arian 6) не используют НДМГ. Несмотря на это, другие ракеты, использующие НДМГ все еще эксплуатируются, для Республики Казахстан особое значение имеет эксплуатация ракеты-носителя Протон и тема диссертации остается актуальной. 2) Автором используется термин «метаболит», применительно к продуктам трансформации, образовавшимся в окружающей среде, а не в живых организмах. Возможно было бы корректнее использовать термин «продукт трансформации» 3) Автор пишет (стр 93, заключение к разделу), что «использование тандемного масс-	

		спектрометрического детектирования в режиме мониторинга множественных реакций позволяет на порядок снизить пределы обнаружения продуктов трансформации в сравнении с квадрупольным масс-спектрометром». В такой формулировке это утверждение является тривиальным. То, что мониторинг множественных реакций повышает селективность и позволяет снизить предел обнаружения, является общеизвестным фактом. 4) В таблице 29 приведены результаты качественного анализа смеси продуктов трансформации НДМГ. Анализ выполнен с помощью библиотечного поиска по базе данных NIST 11 (актуальная версия NIST 23). Такой метод (без использования индексов удерживания и дополнительных факторов) весьма ненадежен. А в случае, когда аналит отсутствует в базе данных, анализ невозможен. Автору следует уточнить, что речь идет о предварительной идентификации, и пояснить какие выводы можно сделать в этом случае. Однако это замечание никак не влияет на надежность и значимость основных выводов, так как обзорный анализ в диссертации имеет лишь вспомогательное значение. 5) В списке литературы большинство статей опубликованы до 2015 года. Несмотря на то, что в целом список литературы хорошо отражает ситуацию, и показывает важность и актуальность проблемы, докторанту стоит пояснить, каково место этой работы среди новейших достижений в этой области.
12.	Научный уровень статей докторанта по теме исследования (в случае защиты диссертации в форме серии статей официальные рецензенты комментируют научный уровень каждой статьи докторанта по теме исследования)	Научный уровень публикаций докторанта весьма высокий. Статьи опубликованы в международных журналах высокого уровня, соответствующих тематике диссертации. Журнал Trends in Analytical Chemistry имеет импакт-фактор более 13 и является одним из имеющих наиболее высокую репутацию в этой области. Сами статьи выполнены на высоком уровне.
13.	Решение официального рецензента (согласно пункту 28 настоящего Типового положения)	Диссертационная работа написана грамотно, научным языком, в профессиональном стиле. Формулировки основных положений и выводов носят законченный характер. Выводы соответствуют задачм работы. Положения выносимые на защиту подтверждены и научно обоснованы. Вышесказанное доказывает научную значимость представленной работы и соответствие автора работы уровню доктора философии (PhD) по образовательной программе 8D05301 – «Химия».

		Решение официального рецензента: 1) присудить степень доктора философии (PhD) по образовательной программе 8D05301 – «Химия».

К.х.н., в.н.с., зав. лаб. «умных» методов

химического анализа Федерального

государственного бюджетного учреждения науки

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина

Российской академии наук

Шолохова Анастасия Юрьевна

Подпись Шолоховой Анастасии Юрьевны заверяю:

Начальник отдела кадров ИФХЭ РАН Медведева Е.С.

23.06.2025