Букенов Бауыржан Омирбековичтың «6D060600 – Химия» білім беру бағдарламасы бойынша философия докторы (PhD) ғылыми дәрежесін алу үшін ұсынылған **«Ауадағы симмериялық емес диметилгидразиннің трансформация өнімдерін анықтаудың аналитикалық әдістерін әзірлеу»** тақырыбындағы диссертациялық жұмысына

АННОТАЦИЯСЫ

Диссертациялық жұмыс Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрінің 2023 жылғы 9 қаңтардағы №7 бұйрығымен бекітілген ғылыми дәрежелер беру қағидаларының 5-1-тармағына сәйкес ізденуші жариялаған мақалалар топтамасы **түрінде ұсынылған**.

Зерттеу тақырыбының өзектілігі

Симметриялық емес диметилгидразин (СЕДМГ) – зымыран тасығыштарды ұшыруда кеңінен қолданылатын жоғары уытты зымыран отынының компоненті. СЕДМГ қолдану қоршаған ортаның айтарлықтай ластануына әкеледі, әсіресе Байқоңыр сияқты ғарыш айлақтарына жақын орналасқан аймақтарда және зымыран сатысының құлау орындарында. Қоршаған ортаға түскеннен кейін СЕДМГ тез әртүрлі химиялық түрленулерге ұшырайды, нәтижесінде құрамында азоты бар көптеген трансформация өнімдері (ТӨ) түзіледі. Оларға *N*-нитрозодиметиламин (НДМА), *N*,*N*-диметилформамид (ДМФ), диметиламиноацетонитрил (ДМААН), 1-метил-1*H*-пиразол (МПА) және 1-метил-1*H*-1,2,4-триазол (МТА) жатады. Бұл қосылыстардың ішінде НДМА мен ДМФ әсіресе қауіпті болып саналады, себебі олар канцерогендік, мутагендік және/немесе тератогендік қасиеттерге ие. Алайда, басқа ТӨ де қоршаған ортаға түсетін жалпы жүктемеге елеулі үлес қосып, адам денсаулығы мен экожүйелер үшін әлеуетті қауіп төндіруі мүмкін.

Қазіргі ғылыми зерттеулердің басым бөлігі негізінен СЕДМГ ТӨ-нің топырақ және су үлгілерінде анықталуына бағытталған, өйткені бұл орталар ластаушы заттардың ұзақ мерзімді жинақталу орталары болып табылады және сынамаларды алу мен сақтау тұрғысынан ыңғайлы. Дегенмен, ауа – әсер етудің маңызды жолы болғанымен, оған айтарлықтай аз назар аударылған. Ауадағы немесе топырақ пен судан бөлінетін СЕДМГ ТӨ үлкен қашықтықтарға таралуы мүмкін және жергілікті немесе аймақтық деңгейде халыққа тікелей әсер етуі ықтимал. Сонымен қатар, зымыран сатысының құлауы немесе отынның төгілуі кезінде бұл қосылыстардың бастапқы таралуын және одан кейінгі мінез-құлқын түсіну үшін ауаға талдау жүргізу қажет.

Ауаны мониторингтеудің маңыздылығына қарамастан, қазіргі уақытта ауа сынамаларында СЕДМГ-нің бірнеше ТӨ-н төмен (іздік) концентрациялар деңгейінде бір мезгілде анықтай алатын аналитикалық әдістер жетіспейді. Қолданыстағы әдістердің көпшілігі тек бір аналитке бағытталған және күрделі жабдықты әрі сынаманы дайындау процедураларын талап етеді, бұл олардың практикалық қолданылуын шектейді. Сонымен қатар, бұл әдістердің көбі СЕДМГ ТӨ-н экологиялық немесе нормативтік талаптарға сәйкес келетін деңгейлерде анықтауға жеткілікті сезімталдыққа ие емес.

СЕДМГ ТӨ-нің ұшпа қасиеті мен уыттылығы ауаны талдауды ерекше қиын міндетке айналдырады. Сынамаларды алу және сақтау барысында аналиттердің жоғалуы немесе түрленуі мүмкін, бұл ластану деңгейінің дәл емес бағалануына әкеледі. Сондықтан қоршаған ортаның нақты ластануын және денсаулыққа төнетін ықтимал қауіптерді дәл бағалау үшін СЕДМГ ТӨ-нің ауадағы мөлшерін анықтауға арналған сенімді әрі кешенді әдістер қажет.

Осыған байланысты ауа сынамаларын талдауға қолдануға болатын сезімтал, дәл әрі практикалық аналитикалық әдістерді әзірлеу қажеттілігі туындайды. Бұл әдістер бірнеше СЕДМГ ТӨ-н бір мезгілде сандық түрде анықтауды қамтамасыз етіп, экологиялық мониторинг, қауіптерді бағалау және нормативтік бақылау үшін маңызды деректер ұсынуы тиіс. Мұндай әдістерді әзірлеу Қазақстан мен СЕДМГ негізіндегі отын қолданылатын басқа өңірлер үшін ерекше өзекті.

Осы зерттеу СЕДМГ ТӨ-нің ауадағы мөлшерін анықтауға арналған аналитикалық әдістерді әзірлеу арқылы маңызды ғылыми және практикалық оқылықтардың орнын

толтырады. Бұл әдістер зымыран отынын қолдануға байланысты ауа ластануын бақылау мүмкіндіктерін кеңейтеді, ластаушы заттардың таралуын және олардың әлеуетті әсерін тереңірек түсінуге ықпал етеді. Зерттеу нәтижелері ластанған аумақтарды басқарудың тиімді стратегияларын әзірлеуге және экологиялық әрі санитариялық қауіпсіздікті қамтамасыз ету үшін дәлелге негізделген қолдау ұсынуға септігін тигізуі мүмкін.

Зерттеу жұмысының мақсаты: симметриялық емес диметилгидразиннің түрлену өнімдерін ауада сандық анықтауға арналған сезімтал, сенімді және экономикалық тұрғыдан тиімді кешенді аналитикалық тәсілдер мен оларға сәйкес әдістемелерді әзірлеу.

Зерттеу мақсатына жету үшін келесі мақсаттар қойылды:

1. Ауадағы СЕДМГ түрлену өнімдерін сандық анықтауға арналған, көлемі 20 мл виалдар мен 85 мкм қалыңдықтағы Car/PDMS қатты фазалық микроэкстракция (ҚФМЭ) талшығын қолдану арқылы экстракция процесін оңтайландырумен қатар, газдық хроматография-масс-спектрометриялық детекторымен (ГХ–МС) үйлестірілген ҚФМЭ әдісін әзірлеу.
2. СЕДМГ түрлену өнімдерін ауада тікелей үлгі алу орнында анықтауға арналған, газдық хроматографияны азот-фосфор детекторымен (ГХ–АФД) үйлестірілген ҚФМЭ әдісін әзірлеу.
3. СЕДМГ түрлену өнімдерін ауада сандық анықтауға арналған, сорбциялық түтіктерге үлгі алудың оңтайландырылған параметрлерін қолдана отырып, термодесорбциядан кейін жоғары ажыратымдылықтағы масс-спектрометриямен (Orbitrap) газдық хроматография әдісімен (ТД–ГХ–ЖАМС) талдау жүргізуді қамтитын әдісті әзірлеу.

Зерттеу объектілері: СЕДМГ бірқатар түрлену өнімдерін ҚФМЭ және сорбциялық түтіктерді қолдану арқылы анықтау.

Зерттеу пәні: ҚФМЭ және сорбциялық түтіктер арқылы ауа үлгілерін алу кезінде СЕДМГ түрлену өнімдерін сандық анықтауға арналған сынама алу, экстракция және десорбция параметрлерін қолжетімді дәлдік пен қайталанғыштық шектерінде оңтайландыру.

Зерттеу әдістері:

Диссертациялық жұмыста ғылыми гипотезаларды тұжырымдау және оларды эксперименттік тексеру арқылы қатаң ғылыми әдіс қолданылды. Зерттеудің тәуелді айнымалылары ретінде әзірленген әдістердің тиімділігінің негізгі көрсеткіштері алынды: аналитикалық сигнал (пик ауданы), салыстырмалы стандартты ауытқу (СА) және анықтаудың дәлдігі (бақыланған экстракция дәрежесі). Тәуелсіз айнымалылар ретінде экстракция уақыты, сорбент түрі және ауа алу жылдамдығы сияқты оңтайландырылған әдістемелік параметрлер анықталды.

Аналитикалық әдістемелерді әзірлеу үшін газдық хроматографияға негізделген селективті және сезімтал аналитикалық тәсілдер қолданылды: ГХ–МС, ГХ–АФД және ГХ–ЖАМС (Orbitrap). Сынамаларды дайындау ауа үлгілерінен ҚФМЭ арқылы (виалдар мен газ алуға арналған баллондарда алынған), сондай-ақ сорбциялық түтіктер арқылы үлгі алу және кейінгі термодесорбция (ТД) арқылы жүзеге асырылды.

Нәтижелердің дұрыстығы мен қайта өндірілуі селективті, дәл және заманауи аналитикалық әдістерді қолдану, ғылыми тәсілге негізделу және верификация қағидаттарын қатаң сақтау арқылы қамтамасыз етілді. Қайта өндірілуін растау мақсатында барлық эксперименттер бірнеше параллельді өлшеулерде жүргізілді.

Қорғауға ұсынылатын негізгі тұжырымдар:

1. Симметриялық емес диметилгидразиннің (1-метил-1*H*-пиразол, диметиламиноацетонитрил, *N*-нитрозодиметиламин, *N*,*N*-диметилформамид, 1-метил-1*H*-1,2,4-триазол, *N*-метилформамид және 1*H*-пиразол) түрлену өнімдерін газды хроматография-масс-спектрометрия әдісімен анықтау үшін 20 мл көлемді виалдарда 85 мкм қалыңдықтағы Carboxen/polydimethylsiloxane жабындысы бар талшықпен жүргізілетін қатты фазалық микроэкстракцияның оңтайлы уақыты 5 минутты құрайды. Бұл жағдайда анықтау шектері (0,12–0,5 мкг/м³) мен экстракцияның байқалған тиімділігі (88–130%) ең жақсы үйлесімділік көрсетеді.

2. Ауа үлгісінің көлемін 20 мл-ден 250 мл-ге дейін, ал ҚФМЭ уақытын 5 минуттан 15 минутқа дейін арттыру 85 мкм Carboxen/polydimethylsiloxane жабындысымен бірге қолданылған кезде портативті газдық хроматограф пен азот-фосфор детекторын қолдана отырып, симметриялық емес диметилгидразиннің түрлену өнімдерінің (пиразин, 1-метил-1*H*-пиразол, *N*-нитрозодиметиламин, *N*,*N*-диметилформамид, 1-метил-1*H*-1,2,4-триазол, *N*-метилформамид, 1*H*-пиразол және 3-метил-1*H*-пиразол) анықтау шектерін 4–10 мкг/м³-тен 0,3–2 мкг/м³-ке дейін төмендетуге мүмкіндік береді.

3. Ауа алу жылдамдығы 200 мл/мин болған жағдайда Tenax TA маркалы сорбентпен толтырылған сорбциялық түтіктерді қолдану симметриялық емес диметилгидразиннің түрлену өнімдерінің (1,1,4,4-тетраметил-2-тетразен, *N*-нитрозодиметиламин, *N*,*N*-диметилформамид, 1-метил-1*H*-1,2,4-триазол, диметиламиноацетонитрил, 1-метил-1*H*-пиразол және *N*-метилформамид) анықтауында ең жоғары экстракция тиімділігін (82–125%) және анықтау шектерін (0,04–0,5 пг/түтікше) қамтамасыз етеді. Бұл газдық хроматография- жоғары дәлдікті масс-спектрометрия әдісімен сандық анықтауда зерттелген барлық сорбциялық түтіктердің ішінде ең жақсы нәтижені көрсетті.

Зерттеудің негізгі нәтижелері:

1. СЕДМГ жеті түрлену өнімін бір мезгілде сандық анықтауға арналған, еріткіштерді қолданусыз автоматтандырылған ҚФМЭ–ГХ–МС әдістемесі әзірленді. Анықтау шектері 0,12–0,5 мкг/м³ аралығында, ал әдістің дәлдігі жоғары (бақыланған экстракция дәрежесі 88–130%, $R^2 \geq 0,99$) болды. ҚФМЭ–ГХ–МС әдісі жақсы тұрақтылықты көрсетті: СЕДМГ түрлену өнімдері бар ауа үлгілері ≥500 мкг/м³ концентрацияларда бөлме температурасында 24 сағат бойы тұрақты күйде сақталды, ал төмен концентрациялар кезінде елеулі шығындар 12 сағаттан кейін байқалды.

2. СЕДМГ ТӨ-ін ауада тікелей үлгі алу орнында анықтауға арналған ҚФМЭ мен портативті ГХ–АФД үйлесіміне негізделген әдістеме оңтайландырылды. Үлгі көлемін 250 мл-ге дейін және экстракция уақытын 15 минутқа дейін арттыру анықтау шектерін 0,3–2 мкг/м³ дейін төмендетуге мүмкіндік берді. Сонымен қатар, ҚФМЭ талшығын шыны лайнерге орналастырып, оны қоршаған ортаға 24 сағат бойы ашық ұстауға негізделген пассивті ауа сынамасын алу тәсілі ұсынылды, бұл СЕДМГ ТӨ-ін қашықтан мониторингтеуге арналған арзан әрі шығынсыз алдын ала скринингтік құрал ретінде пайдалануға мүмкіндік береді.

3. ТД–ГХ–ЖАМС әдісімен СЕДМГ ТӨ-ін ауада анықтауға арналған жоғары сезімтал аналитикалық әдістеме әзірленді. Бұл әдіс арқылы анықтау шектері 0,04–0,5 пг/түтікше деңгейіне дейін жетіп, ТӨ-ді іздік концентрациялар деңгейінде анықтауға мүмкіндік берді. Сынақтан өткізілген сорбенттер ішінде СЕДМГ ТӨ-ін тиімді ұстау бойынша ең жақсы нәтижелерді Tenax TA және Carbograph 1TD көрсетті, бұл сорбенттер бақылаулы экстракция дәрежесінің жоғары мәндерін (76–112%) қамтамасыз етті.

Зерттеудің ғылыми жаңалығы

Ауада СЕДМГ бірқатар түрлену өнімдерін, соның ішінде аса уытты НДМА, ДМФ және МТА сияқты қосылыстарды (барлығы жеті аналитке дейін) бір мезгілде анықтауға арналған жаңа әдістемелер әзірленді. Жұмыста ҚФМЭ–ГХ–МС негізделген автоматтандырылған әдістеме ұсынылды, сондай-ақ тікелей үлгі алу орнында қолдануға оңтайландырылған, далалық жағдайларға бейімделген ҚФМЭ–ГХ–АФД портативті әдістеме әзірленді. Бұл әдістердің көмегімен тікелей жергілікті жерде өлшеу жүргізуге мүмкіндік туады. Сонымен қатар, сорбциялық түтіктерді қолдану және ТД–ГХ–ЖАМС талдау жүргізуге негізделген жоғары сезімтал әдістеме ұсынылды, ол СЕДМГ ТӨ-н нг/м³ деңгейінде анықтауға қабілетті (анықтау шегі 0,08–1,1 нг/м³). Бұл тәсілдердің үйлесімі шалғай және ластанған аймақтарда кешенді экологиялық мониторинг жүргізуге арналған жаңа әрі практикалық құрал болып табылады.

Диссертацияның теориялық маңыздылығы

Зерттеудің теориялық маңыздылығы ауада СЕДМГ ТӨ анықтауға арналған кешенді аналитикалық тәсілдер мен сәйкес әдістерді әзірлеуде көрініс табады. Жұмыс бірнеше уытты

СЕДМГ ТӨ-н бір мезгілде сандық анықтауға мүмкіндік беріп, ҚФМЭ әдісін стационарлық және портативті ГХ жүйелерімен, сондай-ақ ГХ–ЖАМС үйлестіру арқылы қолданыстағы ғылыми түсініктерді кеңейтеді. Зерттеу зымыран сатыларының құлау аймақтарындағы атмосфералық мониторингтің тиімділігін арттыратын, төмен анықтау шектеріне ие далалық жағдайларға бейімделген сезімтал әдістемелерді ұсынады. Жалпы алғанда, диссертациялық жұмыс зымыран отыны шығарындыларына байланысты атмосфералық ластануды бағалаудың теориялық негізін нығайтады.

Диссертацияның практикалық маңыздылығы

Осы диссертация аясында әзірленген әдістемелер ауадағы СЕДМГ түрлену өнімдерін сандық анықтауға тиімді қолданылып, зымыран отынымен ластанған аймақтарда экологиялық мониторинг пен қауіп-қатерлерді бағалауды қамтамасыз ете алады:

1. ҚФМЭ–ГХ–МС әдістемесі зымыран отынымен ластанған аймақтардағы, мысалы, зымыран сатысының құлау аймақтарындағы ауа ластануын бағалауға жеткілікті сезімталдыққа ие (анықтау шегі – 0,12–0,5 мкг/м³). Бұл әдіс қоршаған ортаға әсерді жедел және дәл бағалауға мүмкіндік береді, оның ішінде шалғай аймақтарды да қамтиды, және ≥500 мкг/м³ концентрациялар жағдайында бөлме температурасында ауа үлгілерін 24 сағатқа дейін сақтауға болады. Сонымен қатар, әдістеменің автоматтандырылуы көптеген үлгілерді жедел талдауға мүмкіндік беріп, атмосфералық ауаның жай-күйі туралы кешенді ақпарат алуға септігін тигізеді.
2. ҚФМЭ–ГХ–АФД әдістемесі зымыран сатыларының «жаңа» құлау орындарында ауада азотты ТӨ-ін анықтауға арналған практикалық құрал ретінде қызмет ете алады. Оның портативтілігі мен қарапайымдылығы дамыған зертханалық инфрақұрылымды қажет етпей, далалық жағдайда алдын ала бағалау жүргізуге мүмкіндік береді.
3. Сорбциялық түтіктерді қолдану және кейінгі ТД–ГХ–ЖАМС арқылы талдауға негізделген әдістеме ауадағы СЕДМГ ТӨ-нің іздік концентрацияларын талдау үшін айтарлықтай артықшылықтарға ие. Бұл әдіс нг/м³ деңгейіндегі өте төмен анықтау шектеріне (0,08–1,1 нг/м³) жетіп, жоғары сезімталдықпен сипатталады. Сорбциялық түтіктер тиісті термиялық өңдеуден кейін бірнеше рет қолдануға жарамды, бұл әдістің экономикалық тиімділігін арттырады. Сонымен қатар, бұл тәсіл мақсатты емес скрининг жүргізуге мүмкіндік береді, яғни күрделі экологиялық матрицаларда бұрын белгісіз болған ТӨ мен басқа да ұшпа органикалық қосылыстарды анықтауға мүмкіндік береді, бұл ұзақ мерзімді мониторинг пен ластану көздерін жан-жақты зерттеу үшін өте маңызды.

СЕДМГ ТӨ-ін ауада сандық анықтауға арналған әзірленген әдістемелер деградация және тотығу нәтижесінде түзілетін қауіпті қосылыстарды дәл анықтауға мүмкіндік береді. НДМА және МТА сияқты ТӨ-ді бақылау зымырандардың ұшырылуы мен құлау орындарындағы қоршаған ортаның ластануын бағалауда маңызды рөл атқарады. Мұндай деректер ластану деңгейі жоғары аймақтарды анықтау арқылы экологиялық қауіпсіздікті қамтамасыз етуге ықпал ете алады. Зерттеу нәтижелері ғарыштық қызметтің экожүйелерге ұзақ мерзімді әсерін, әсіресе шалғай өңірлердегі әсерін бағалау үшін пайдаланылуы мүмкін. Сонымен қатар, бұл әдістемелер халық денсаулығын қорғауға, әсіресе ластанған аумақтарға жақын орналасқан елді мекен тұрғындарының әсер ету тәуекелдерін бағалауға септігін тигізеді.

Диссертацияның ғылыми және мемлекеттік бағдарламалармен байланысы

Жұмыс Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігінің қаржыландыруымен жүзеге асырылған келесі ғылыми жобалар аясында орындалды: «Үнемді «жасыл» экологиялық мониторинг үшін аналитикалық әдістерді, материалдар мен жабдықтарды шығару» (2018–2020 жж., жобаның тіркеу нөмірі AP05133158) және «Қатты фазалы микроэкстракцияның қолдануымен іріктеу орнында қоршаған орта объектілеріндегі ұшқыш органикалық қосылыстарды газ-хроматографиялық анықтаудың нақты әдістерін әзірлеу» (2022–2024 жж., жобаның тіркеу нөмірі AP14871374).

Практикалық нәтижелерді апробациялау: Жұмыстың нәтижелері 2019 жылы АҚШ-тың Техас штаты, Форт-Уэрт қаласында өткен 43-ші Капиллярлық хроматография бойынша халықаралық симпозиумда, сондай-ақ 16-шы Екіөлшемді газдық хроматография

симпозиумымен бірлесіп ұйымдастырылған ISCC & GC×GC іс-шарасында, сондай-ақ 2023 жылы Испанияның Тенерифе қаласында өткен Экстракцияның заманауи технологиялары бойынша 25-ші халықаралық симпозиумда (ExTech) ұсынылды.

Мақалалар

Осы зерттеудің нәтижелері Journal Citation Reports (JCR) импакт-фактор рейтингі бойынша бірінші және екінші квартильге кіретін жетекші халықаралық ғылыми журналдарда жарияланды: бір мақала – **Microchemical Journal** журналында (Q1, «Аналитикалық химия» санаты, импакт-фактор = 5.1) және екі мақала – **Journal of Separation Science** журналында (Q2, «Аналитикалық химия» санаты, импакт-фактор = 2.8).

PhD дәрежесіне үміткердің әр мақалаға қосқан жеке үлесі:

«*Quantification of transformation products of rocket fuel unsymmetrical dimethylhydrazine in air using solid-phase microextraction*» (Journal of Separation Science, 2022) мақаласында Букенов Б.О. бірінші автор ретінде жұмыс істеп, барлық эксперименттік кезеңді толықтай өзі орындады, алынған деректерді интерпретациялады және мақаланың бастапқы нұсқасын дайындады, сондай-ақ рецензиядан кейінгі редакциялауға қатысты.

«*On-site quantification of transformation products of rocket fuel unsymmetrical dimethylhydrazine in air using solid-phase microextraction*» (Journal of Separation Science, 2025) мақаласында Букенов Б.О. бірінші автор ретінде зерттеу тұжырымдамасын қалыптастыруға, әдістемені әзірлеу мен валидациялауға елеулі үлес қосты. Ол эксперименттер жүргізіп, деректерді өңдеп, мақаланың бастапқы нұсқасын әзірледі, сондай-ақ рецензиядан кейінгі редакциялау жұмысына қатысты. Сонымен қатар, нәтижелерді тиімді ұсыну мақсатында визуализация материалдарын дайындады.

«*Quantification of rocket fuel transformation products in air using sorbent tube sampling and thermal desorption GC–high-resolution mass spectrometry (Orbitrap)*» (Microchemical Journal, 2025) мақаласында Букенов Б.О. бірінші және жауапты автор ретінде жұмыс атқарды. Ол зерттеудің тұжырымдамалық негізін әзірлеп, әдістемені жобалап, оны валидациялап, аналитикалық процестің сенімділігін қамтамасыз етті. Барлық эксперименттерді өз бетімен орындап, формальды талдау мен зерттеулер жүргізді, деректерді өңдеп, мақаланың бастапқы нұсқасын жазды. Сонымен қатар, мақаланы журналға ұсыну, рецензиядан кейінгі редакциялау және нәтижелерді тиімді көрсету үшін графикалық материалдарды дайындау жұмыстары да оның жауапкершілігінде болды.