Северный (Арктический) федеральный
университет имени М.В. Ломоносова

ЦЕНТР КОЛЛЕКТИВНОГО ПОЛЬЗОВАНИЯ
НАУЧНЫМ ОБОРУДОВАНИЕМ «Арктика»

163002, Архангельск, ул. Северодвинская, 14, тел: 8(8182)216100
доб.1721

# Отзыв научного консультанта

**на диссертационную работу Букенова Бауыржана Омирбековича «Разработка аналитических методов определения продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина в воздухе», представленную на соискание ученой степени доктора философии (PhD) по образовательной программе «8D05301 – Химия»**

1,1-Диметилгидразин (несимметричный диметилгидразин, НДМГ) на протяжении нескольких десятилетий активно используется в качестве ракетного топлива в целом ряде российских, европейских и китайских ракет-носителей, в том числе тяжелого класса, таких как «Протон», запуски которого регулярно осуществляются с космодрома Байконур. Несмотря на наметившиеся тенденции разработки и внедрения более безопасных в экологическом отношении ракетных двигателей с топливом на основе керосина, метана или водорода, НДМГ и другие гидразиновые горючие не теряют актуальности для использования в разгонных блоках (орбитальных ступенях ракет), что не позволяет говорить о возможности полного отказа от применения таких соединений в обозримом будущем. Попадая в окружающую среду и будучи высокотоксичным соединением, НДМГ может оказывать негативное влияние на природные экосистемы и здоровье человека. Эта проблема привлекает пристальное внимание общественности и исследователей в Российской Федерации и Казахстане, использующих обширные сухопутные территории в качестве районов падения отработанных ступеней ракет-носителей.

К настоящему времени разработаны аналитические методы контроля содержания НДМГ в различных объектах окружающей среды, однако адекватная оценка возникающих экологических рисков возможна лишь при условии учета уровней концентраций как самого ракетного топлива, так и многочисленных продуктов его окислительной трансформации, многие из которых отличаются высокой токсичностью и канцерогенностью. Благодаря исключительно высокой реакционной способности НДМГ, их образование под действием кислорода воздуха протекает с высокой скоростью. Более того, применяемые технологии детоксикации почв, загрязненных ракетным топливом, с использованием окислительных реагентов могут оказывать существенное влияние на пути трансформации НДМГ. В связи с этим, в настоящее время особую актуальность приобрела разработка методов одновременного определения значительного числа приоритетных продуктов трансформации НДМГ различных классов в окружающей среде. Указанная задача до настоящего времени не решена в полной мере, при этом особенно остро стоит вопрос об оперативном контроле таких соединений в атмосферном воздухе, представляющий серьезный вызов для аналитической химии.

Именно на решение данной актуальной проблемы направлено диссертационное исследование Б. Букенова, охватывающее комплекс вопросов, связанных с отбором проб воздуха, разработкой подходов к сорбционному концентрированию аналитов, выбором и

оптимизацией условий их хроматографического разделения и детектирования, созданием методик, пригодных для реализации в полевых условиях на базе мобильных лабораторий. Соискатель ученой степени выполнил исключительно большой объем теоретической и экспериментальной работы с использованием методов газовой хроматографии – масс-спектрометрии в сочетании с двумя важнейшими техниками сорбционного концентрирования - использованием твердофазной микроэкстракции (ТФМЭ) и сорбционных трубок с последующей термодесорбцией (ТД) аналитов.

Тщательное изучение влияния различных условий экстракции и десорбции семи азотсодержащих продуктов трансформации НДМГ на ТФМЭ волокнах с углеродным сорбентом (Car/PDMS) позволило соискателю разработать и валидировать весьма простую в исполнении методику ТФМЭ-ГХ-МС анализа, включающую отбор и перенос в вакуумированную 20-мл виалу исследуемой пробы воздуха, уравновешивание с волокном в течение 10 мин при температуре 21°С, быструю десорбцию аналитов в инжекторе и ГХ-разделение на полярной неподвижной фазе в течение 28 мин. Достигаемые пределы обнаружения составили 0,1-0,5 мкг/м$^3$, что отвечает действующим экологическим нормативам. Частичным исключением является нитрозодиметиламин (НДМА) который может контролироваться на уровне ПДК в воздухе рабочей зоны. Развитием таких исследований с решением задачи радикального повышения чувствительности анализа стала разработка ТД-ГХ-МС методики определения тех же аналитов с предварительной активной сорбцией на трубках с полимерным универсальным сорбентом Tenax-TA, а также графитизированным углеродом Carbograph 1TD. Выполненная оптимизация процедуры пробоотбора позволила достичь близкого к количественному извлечения аналитов при прокачивании 2 л воздуха в течение 10 мин. Последующая термодесорбция с фокусированием аналитов на охлаждаемой сорбционной ловушке в сочетании с использованием техники газовой хроматографии – масс-спектрометрии высокого разрешения на основе орбитальной ионной ловушки позволили достичь впечатляющих пределов обнаружения, достигающих сотых долей пикограмма на трубку или 0,1-1,1 нг/м$^3$, что на 3 порядка ниже по сравнению с ТФМЭ-ГХ-МС. Для решения важной задачи оперативного анализа в полевых условиях соискателем предложено использование простой ГХ системы с азот/фосфор-селективным детектором в сочетании с уже отработанной им техникой ТФМЭ. Некоторая потеря чувствительности в этом случае в значительной степени была компенсирована использованием повышенных объемов проб воздуха (250 мл), а полученные пределы обнаружения (несколько мкг/м$^3$) могут рассматриваться как достаточные для контроля экологической ситуации в условиях чрезвычайных ситуаций.

Полученные результаты представлены соискателем в виде трех статей в высокорейтинговых научных журналах с высокой репутацией в среде химиков-аналитиков – Microchemical Journal и Journal of Separation Science. Достоверность представленных данных и правомерность сделанных выводов не вызывают сомнений и подтверждаются глубокой проработкой автором методологических аспектов, а также анализом литературных данных.

Часть выполненных в рамках диссертационной работы исследований проводилась соискателем в ходе научных стажировок в Центре коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета. При этом Б. Букенов продемонстрировал глубокие знания современной методологии и техники хроматографического и масс-спектрометрического анализа, подходов к пробоподготовке, показал умение грамотно планировать и ставить эксперимент, обрабатывать и анализировать полученные данные. Исключительно благоприятное впечатление производят навыки

соискателя в подготовке научных публикаций, а также представления своей работы в виде докладов и презентаций.

Исходя из вышесказанного, считаю, что Бауыржан Омирбекович Букенов является высококвалифицированным исследователем, заслуживающим присвоения ученой степени доктора философии (PhD) по образовательной программе «8D05301 - Химия», а его диссертация «Разработка методов определения продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина в воздухе» является завершенным научным исследованием, которое по актуальности темы, научной новизне, практической ценности и объему полностью соответствует всем требованиям Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан к диссертации на соискание степени доктора философии (PhD).

Научный консультант
Директор Центра коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова
Член научного совета по аналитической химии РАН
Канд. хим. наук, доцент Д.С. Косяков

Личную подпись Д.С. Косякова заверяю: Начальник отдела учета персонала управления по работе с персоналом САФУ
И.В. Пивоварова
(расшифровка подписи)
05 2025 г.

АРКТИКА
ЦЕНТР КОЛЛЕКТИВНОГО ПОЛЬЗОВАНИЯ НАУЧНЫМ ОБОРУДОВАНИЕМ

Northern (Arctic) Federal University
named after M. V. Lomonosov

Core Facility Center "Arktika"

*163002, Arkhangelsk, Severodvinskaya Street, 14, tel.:*
*8(8182)216100 ext. 1721*

# Review of academic adviser

**for dissertation work of Bukenov Bauyrzhan Omirbekovich**
**«Development of analytical methods for determination of unsymmetrical dimethylhydrazine transformation products in air»,**
**submitted for competition of for an academic degree PhD on the educational program**
**«8D05301 – Chemistry»**

1,1-dimethylhydrazine (asymmetric dimethylhydrazine) is being actively used as missile fuel within some decades in the whole range of Russian, European and Chinese carrier-missiles including heavy class such as Proton, starts of those is being regularly accomplished from the spaceport Baikonur. In spite of trends for development and implement more environmentally friendly missile engine with fuel based on kerosine, methane or hydrogen, asymmetric dimethylhydrazine and other hydrazine fuels are still relevant for use in boosters (orbital missile stages), thus it can be said that it is impossible to completely refuse from use of such compounds in the nearest future.

Penetrating into environment and being highly toxic compound asymmetric dimethylhydrazine may negatively affect on natural ecosystems and human health. This problem attracts careful attention of public and the researchers in the Russian Federation and Kazakhstan using wide land territories as the regions of fall of carrier-missile exhausted stages.

By now, analytical methods for control of asymmetric dimethylhydrazine content in the various environmental facilities were developed, however, an adequate assessment of the occurring environmental risks is possible only under conditions of accounting of concentration levels missile fuel itself, as well as numerous products of its oxidating transformation, many of those are characterized by high toxicity and cancerogenity.

Thanks to exclusively high reactivity of asymmetric dimethylhydrazine, their formation under oxygen air effect occurs with high speed. Moreover, the using technologies for detoxication of soils polluted with missile fuel with the use of oxidating reagents may essentially affect on the ways of asymmetric dimethylhydrazine transformation.

In this connection, development of methods for simultaneous determination of significant number of priority transformation asymmetric dimethylhydrazine products of the various classes in environment is especially relevant.

Until now, the specified task is not completely resolved, provided that the issue on operative control of such compounds in the atmospheric air represented the serious challenge for analytical chemistry is especially critical.

Dissertation study of B. Bukenov covering a range of the issues associated with the air sampling, development of approaches to sorption analyte concentration, selection and optimization of conditions of their chromatographic separation and detection, creation of methodic suitable for realization under the field conditions based on the mobile laboratories is dedicated to solution of this relevant problem.

The candidate for an academic degree has performed exclusively large scope of theoretical and experimental work with the use of methods of gas chromatography – mass spectrometry in combination with two important techniques of sorption concentration the use of solid-phase microextraction and sorption tubes with the next thermal desorption of analytes.

Careful study of influence of various conditions of extraction and desorption of seven nitrogen containing asymmetric dimethylhydrazine product transformation on solid-phase microextraction fibers with carbon sorbent (Car/PDMS) allowed to the candidate to develop and validate very simple methodic of solid-phase microextraction-GC-MS analysis including selection and transfer into vacuum 20 ml vial of the tested air sample, balance with fiber within 10 minutes at temperature 21°C, fast analyte desorption in injector and GC separation on the polar stationary phase within 28 min.

Reachable detection limits amounted to 0,1-0,5 $\mu g/m^3$ that meets applicable environmental norms. Partial exclusion is nitrosodimethylamine, which may be controlled at maximum allowable concentration level in the working area air. Development of TD-GC-MS methodic for determination of the same analytes with preliminary active sorption on the tubes with polymer versatile sorbent Tenax-TA, as well as graphitized carbon Carbograph 1TD became innovation of such studies with solution of the task for radical increasing of analysis sensitivity.

Performed procedure optimization of sampling allowed to reach extraction of analytes close to quantitative at pumping of 2 l. of the air within 10 min. The next thermal desorption with analyte focusing on the cooling sorbent trap in combination with the use of gas-chromatography-mass-spectrometry of high-resolution technique based on orbital ion trap allowed to reach impressive detection limits reaching two decimal places picograms per tube or 0,1-1,1 $ng/m^3$ that by 3-fold lower in comparison with solid-phase microextraction-GC-MS. For solution of the important task of operative analysis under field conditions, the candidate has proposed use of simple GC system with nitrogen/phosphor-selective detector in combination with already proved solid-phase microextraction technique.

In this case, some sensitivity loss was significantly compensated by use of increased air sample volumes (250 ml) and the received detection limits (some $\mu g/m^3$) may be considered as sufficient for control of environmental situation under emergency conditions.

The received results are presented by the candidate in the form of three articles in top-rated scientific journals with good reputation in the environment of chemist-analytics - Microchemical Journal and Journal of Separation Science. Accuracy of presented data and validity of conclusions made are doubtless and confirmed by deep working out of methodological aspects, as well as literature data analysis by the author.

Part of studies performed within the frames of dissertation work was conducted by the candidate during scientific internships at Core Facility Center "Arktika" of Northern (Arctic) Federal University named after M. V. Lomonosov. Provided that B. Bukenov has demonstrated deep knowledge of the modern methodology and technique of chromatographic and mass-spectrum analysis, approaches to sampling, showed skill to correctly plan and conduct experiment, process and analyze of the received data. The candidate's skills in preparation of scientific publications in the form of papers and presentations make exclusively favourable impression.

Based on the above I believe that Baurzhan Omirbekovich Bukenov is the highly skilled researcher worthy of award of academic degree PhD on the educational program «8D05301 - Chemistry» and his dissertation "Development of analytical methods for determination of unsymmetrical dimethylhydrazine transformation products in air" is a complete scientific study, which on topic relevance, scientific novelty, practical value and scope completely complies with all

requirements of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan to dissertation for PhD degree competition.

Academic adviser
Director of Core Facility Center "Arktika"
of Northern (Arctic) Federal University named after M. V. Lomonosov
Member of academic council on analytical chemistry of Russian Academy of Sciences
Candidate of chemical sciences, Docent -*Signature*- D. S. Kosyakov

-Signature- *D. S. Kosyakov*
Head of staff accounting department
Staff operation administration of Northern (Arctic)
Federal University named after M. V. Lomonosov
-*Signature*- I. V. Pivovarov
Signature Printed name
*28.05.2025*

Stamp:
THE MINISTRY OF SCIENCE
AND HIGHER EDUCATION OF
RUSSIAN FEDERATION
Federal State Autonomous
Educational Institution
Northern (Arctic) Federal University
named after M. V. Lomonosov
STAFF OPERATION ADMINISTRATION