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 специальности «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:	Диссертационная работа Бакайкиной Н.В. направлена на решение актуальных задач экологического мониторинга и минимизации негативного воздействия ракетно-космической деятельности, в том числе на территории Казахстана, подверженной загрязнению несимметричным диметилгидразином (НДМГ) и его продуктами трансформации. 1) Работа была выполнена в рамках государственных научных проектов, поддержанных Комитетом науки Министерства образования и науки Республики Казахстан: – «Разработка и внедрение "зелёных" методик определения органических токсикантов в
		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).	

			почвах» (№ 3661/ГФ4, 2015–2017 гг.); – «Разработка методик анализа, материалов и оборудования для экономически-эффективного "зелёного" экологического мониторинга» (№ AP05133158, 2018–2020 гг.).
2.	Важность для науки	Работа **вносит**/не вносит существенный вклад в науку, а ее важность **хорошо раскрыта**/не раскрыта.	Работа вносит существенный вклад в науку, а её важность хорошо раскрыта. Диссертация представляет собой актуальное исследование в области аналитической химии и экологического мониторинга. Впервые в Казахстане разработаны и апробированы «зелёные» методики определения продуктов трансформации НДМГ с использованием парофазной твердофазной микроэкстракции и ГХ-МС(/МС). Работа сочетает теоретическое обоснование, широкий охват литературы, тщательную оптимизацию аналитических параметров и практическое применение на реальных образцах. Важность темы и её прикладная значимость для обеспечения экологической безопасности

			страны чётко и убедительно обоснованы автором.
3.	Принцип самостоятельности	Уровень самостоятельности: **1) высокий;** 2) средний; 3) низкий; 4) самостоятельности нет.	Автор демонстрирует уверенное владение современными аналитическими методами, грамотно проводит оптимизацию условий анализа, самостоятельно формулирует гипотезы и предлагает оригинальные подходы к решению поставленных задач. В публикациях чётко обозначен значимый вклад диссертанта в разработку методик, валидацию и интерпретацию результатов. Структура диссертации, язык изложения и глубина анализа также свидетельствуют о высокой степени самостоятельности работы.
4.	Принцип внутреннего единства	4.1 Обоснование актуальности диссертации: **1) обоснована;** 2) частично обоснована; 3) не обоснована.	Актуальность темы чётко сформулирована и логически выстроена: диссертация посвящена разработке аналитических методик для определения высокотоксичных продуктов трансформации НДМГ — соединения, широко используемого в ракетном топливе и представляющего серьёзную экологическую опасность. Автор подробно

			описывает последствия загрязнения, указывает на существующие пробелы в методическом обеспечении мониторинга и подчёркивает необходимость внедрения «зелёных» технологий. Связь с реальными задачами экологической безопасности и международным контекстом (Байконур, космодромы, трансграничные риски) подтверждает полное обоснование актуальности.
		4.2 Содержание диссертации отражает тему диссертации: **1) отражает;** 2) частично отражает; 3) не отражает.	Все разделы диссертационной работы логично и полно соответствуют заявленной теме «Определение продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина в почве и воде с использованием твердофазной микроэкстракции». Автор раскрывает как теоретические, так и практические аспекты анализа НДМГ и его метаболитов, включая обоснование выбора методики, параметры ТФМЭ, характеристики аналитического оборудования и валидацию результатов. Содержание

			полностью охватывает заявленную предметную область.
		4.3. Цель и задачи соответствуют теме диссертации:	Цель исследования — разработка методик определения продуктов трансформации НДМГ в почве и воде с использованием ТФМЭ — напрямую вытекает из темы диссертации. Задачи логично структурированы и охватывают как разработку и оптимизацию аналитических подходов, так и исследование матричного эффекта, калибровки, параметров экстракции и апробации на реальных образцах. Постановка целей и задач адекватна научной проблеме и полностью соответствует тематике работы.
		1) соответствуют;	
		2) частично соответствуют;	
		3) не соответствуют.	
		4.4 Все разделы и положения диссертации логически взаимосвязаны:	Диссертация построена последовательно: от обзора литературы и формулировки проблемы — к экспериментальной части, разработке методик, валидации и анализу полученных данных. Поставленные задачи перекликаются с выводами каждого раздела, а итоговые положения на защиту логично вытекают из проведённых
		1) полностью взаимосвязаны;	
		2) взаимосвязь частичная;	
		3) взаимосвязь отсутствует.	

			исследований. Таким образом, структура работы выдержана, и логическая взаимосвязь между разделами прослеживается чётко.
		4.5 Предложенные автором новые решения (принципы, методы) аргументированы и оценены по сравнению с известными решениями:	Автор проводит критический обзор существующих методов определения НДМГ и его метаболитов, указывая на их ограничения: сложная пробоподготовка, использование токсичных растворителей, нестабильность аналитов. В сравнении с этим обоснован переход к методам ТФМЭ, включая ПТФМЭ с ГХ-МС и ГХ-МС/МС. Преимущества новых методик аргументированы экспериментально: приведены данные по чувствительности, правильности, пределам обнаружения и применимости в полевых условиях.
		1) критический анализ есть;	
		2) анализ частичный;	
		3) анализ представляет собой не собственные мнения, а цитаты других авторов;	
		4) анализ отсутствует.	
5.	Принцип научной новизны	5.1 Научные результаты и положения являются новыми?	В работе впервые для Казахстана разработаны и верифицированы методики количественного и полуколичественного определения продуктов трансформации НДМГ в почве и воде с использованием ПТФМЭ и тандемной масс-
		1) полностью новые;	
		2) частично новые (новыми являются 25-75%);	
		3) не новые (новыми являются менее 25%).	

			спектрометрии. Предложены оригинальные подходы совмещения метода добавок с внутренним стандартом (МТА-d3), оптимизированы параметры экстракции, охарактеризован матричный эффект. Работа включает практическую апробацию на реальных образцах с мест падения ракет.
		5.2 Выводы диссертации являются новыми?	Выводы основаны на собственных экспериментальных данных и отражают новые подходы к экологическому анализу токсикантов. Они подтверждают эффективность разработанных методик, демонстрируют применимость в полевых условиях и дают рекомендации по выбору калибровочных стратегий для нестабильных метаболитов НДМГ. Выводы не повторяют ранее известных положений, а расширяют научное представление в области аналитики органических загрязнителей.
		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:	В диссертации предложены новые технологические решения, включая оптимизацию параметров парофазной твердофазной микроэкстракции (ПТФМЭ) в сочетании с ГХ-МС/МС для анализа нестабильных метаболитов НДМГ. Также обоснованы экономические преимущества метода: снижение затрат за счёт исключения растворителей, автоматизируемость, упрощение пробоподготовки. Эти подходы ранее не применялись для мониторинга ракетного топлива в почве и воде на территории Казахстана и могут быть масштабированы для других экосистем.
		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).	Диссертация содержит развернутую экспериментальную часть с воспроизводимыми методиками, проведены валидационные исследования, представлены значения пределов обнаружения, извлечения, линейности и повторяемости. Использование внутренних стандартов, метода добавок и тандемной масс-спектрометрии подтверждает

			надёжность полученных данных. Выводы логично вытекают из результатов и статистически обоснованы, что соответствует требованиям к научной работе в области аналитической химии и экотоксикологии.
7.	Основные положения, выносимые на защиту	Необходимо ответить на следующие вопросы по каждому положению в отдельности: **Положение 1.** «*Наблюдаемая степень извлечения НДМА, ДМФА и МТА методом ПТФМЭ-ГХ-МС экстракционным покрытием 85 мкм Карбоксен/полидиметилсилоксан (Кар/ПДМС) при 60°С в течение 15 мин с использованием внутреннего стандарта МТА-d3 для песчаных и суглинистых почв с содержанием органического углерода <1% находится в диапазоне 91-117, 85-123 и 64-132%, соответственно*».	**Положение 1.** Данное положение является доказанным и обоснованным, поскольку в работе представлены конкретные экспериментальные данные по эффективности извлечения целевых аналитов в типовых почвах. Применение МТА-d3
		7.1 Доказано ли положение? **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;**	как внутреннего стандарта и использование ПТФМЭ с покрытием Кар/ПДМС полностью описано и верифицировано. Выводы логично вытекают из полученных результатов, обеспечивая хорошую воспроизводимость. Положение не является тривиальным, так как исследование охватывает сложную матрицу (почву) с

		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;**	низким содержанием органики и летучими нестабильными соединениями. Новизна заключается в сочетании параметров и методики. Методика может быть использована в широкой практике экологического мониторинга, особенно в районах, подверженных загрязнению компонентами ракетного топлива.
		2) нет; 3) в текущей формулировке проверить доказанность положения в статье невозможно. **Положение 2**. «*Использование загрязненных образцов почв с мест падения ракет-носителей, проанализированных методом ГХ-МС после экстракции растворителем, в качестве калибровочных образцов с известной концентрацией для полуколичественного определения ДМААН, НДМА, МТА и 1,3-диметил-1Н-1,2,4-триазола (ДМТА) в почве методом ПТФМЭ-ГХ-МС с использованием МТА-d3 в качестве внутреннего стандарта обеспечивает наблюдаемую степень извлечения аналитов в диапазоне 52-267% при нижней границе концентраций 1-10 мг/кг».*	**Положение 2.** Это положение обосновано оригинальным подходом, в рамках которого вместо стандартных модельных смесей применяются реальные загрязнённые образцы, предварительно охарактеризованные методом экстракции растворителем. Такой подход позволяет учесть матричный эффект и даёт

		7.1 Доказано ли положение? **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.	возможность полуколичественного анализа даже при отсутствии стандартов на все трансформационные продукты НДМГ. Значения извлечения подтверждены результатами анализа и отображают реальный диапазон при полевых условиях. Положение не является тривиальным, так как требует комплексного контроля правильности. Оно обладает высокой практической значимостью и применимо в условиях оперативного экологического анализа.
		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.	Новизна подтверждается отсутствием аналогов в отечественной практике.

		Положение 3. *«Совмещение метода добавок и метода внутреннего стандарта (MTA-d3) улучшает правильность определения НДМА, ДМФА, метилформамида, формамида, 3-метилпиридина, 1-метил-1H-имидазола и 3-метил-1H-пиразола в песчаной и суглинистой почве с использованием ПТФМЭ, тогда как для остальных продуктов трансформации метод добавок обеспечивает лучшую правильность».* 7.1 Доказано ли положение? **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;**	**Положение 3.** Положение экспериментально доказано: автор приводит сравнение правильности при использовании отдельных подходов и их комбинации. Результаты сопровождаются значениями отклонений, и обоснованы с позиций матричного эффекта и различий в сродстве аналитических соединений к волокну. Позиция отражает глубокое понимание специфики определения в сложной матрице, что делает её нетривиальной. Новизна заключается в системной реализации совмещённого подхода к калибровке и возможности адаптации под нестабильные, трудно доступные соединения. Практическая применимость широка, особенно в контексте нестандартных и загрязнённых объектов окружающей среды. Статья, отражающая эти выводы, включена в список публикаций, что подтверждает обоснованность.

		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 4. *«Оптимальные температура и время ПТФМЭ 9 основных летучих и полулетучих продуктов трансформации НДМГ (НДМА, ДМФА, МТА, пиразин, пиридин, 1-формил-2,2-диметилгидразин, 1-метил-1Н-имидазола, 1-метил-1Н-пиразол, 1Н-пиразол) покрытием 85 мкм Кар/ПДМС из образцов воды, обеспечивающие лучшее сочетание высокой интенсивности пиков с низкими относительными стандартными отклонениями: 50°С и 60 мин, соответственно»* 7.1 Доказано ли положение? **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.	**Положение 4.** Данное положение доказано путём систематической оптимизации параметров экстракции. Автор последовательно подбирает условия для максимизации извлечения при минимальных вариациях, что подтверждено конкретными хроматограммами, графиками и расчётами. Оно не является тривиальным, поскольку охватывает сразу несколько соединений с разной летучестью и полярностью. Новизна выражается в комплексной оптимизации условий для всей группы трансформационных продуктов НДМГ в водной среде. Положение имеет широкую прикладную значимость, так как пригодно

		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.	для оценки загрязнений в воде, снеге и водных вытяжках из почвы. Доказательства приведены в опубликованных статьях и в тексте диссертации.

8.	Принцип достоверности.	8.1 Выбор методологии - обоснован или методология достаточно подробно описана:	Выбор методологии – обоснован, и методология достаточно подробно описана. Автором приведено обоснование выбора парофазной твердофазной микроэкстракции (ПТФМЭ) как экологически безопасного, чувствительного и автоматизируемого метода пробоподготовки. Подробно описаны условия экстракции (тип покрытия, температура, время, влияние матрицы, добавки), методы калибровки (внешний стандарт, метод добавок, внутренний стандарт), а также параметры газовой хроматографии и масс-спектрометрии, включая режимы МС/МС и химической ионизации. Представлены схемы валидации, расчёт пределов обнаружения и извлечения, что свидетельствует о высоком уровне методического проработки и научной строгости.
	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:	В работе применены современные аналитические методы: – газовая хроматография с масс-

		1) да;	спектрометрией (ГХ-МС) и тандемной масс-спектрометрией (ГХ-МС/МС), – парофазная твердофазная микроэкстракция (ПТФМЭ), – режим мониторинга множественных реакций (MRM), – методы оценки матричного эффекта, линейности, пределов обнаружения и извлечения, – обработка данных с использованием программного обеспечения масс-спектрометров и статистической обработки результатов. Применение этих инструментов подтверждает использование современной научной и цифровой базы.
		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):	В диссертации чётко прослеживается связь между теоретическими предпосылками (например, влияние матрицы, выбор внутреннего стандарта, особенности трансформации НДМГ) и экспериментальной частью. –Предположения о влиянии параметров экстракции (температура, время, влажность,
		1) да;	
		2) нет.	

			добавки) подтверждены серией опытов. –Закономерности между откликами аналитов и их концентрациями описаны и статистически обработаны. – Результаты аппробированы на реальных загрязнённых почвах и водных пробах. Таким образом, все теоретические положения получили экспериментальное подтверждение.
		8.4 Важные утверждения **подтверждены**/частично подтверждены/не подтверждены ссылками на актуальную и достоверную научную литературу.	В диссертации приведён обширный обзор источников (137 наименований), включая статьи из Web of Science, Scopus, материалы международных конференций и нормативные документы. Цитируются как классические работы по НДМГ, так и современные исследования (в т.ч. за последние 5–10 лет). Ссылки используются корректно, по сути и к месту, включая обоснование выбора методов, токсикологических характеристик и границ ПДК. Таким образом, научная база полностью достоверна и актуальна.

		8.5 Использованные источники литературы **<u>достаточны</u>**/не достаточны для литературного обзора.	В обзоре использовано 137 источников, что является более чем достаточным объёмом для PhD-диссертации. Литература охватывает ключевые аспекты: – токсикологию и трансформацию НДМГ; – экологическое воздействие ракетного топлива; – аналитические методы (ГХ, МС, ТФМЭ, МС/МС); – современные методики пробоподготовки и валидации; – нормативные документы (ПДК, ГОСТы, приказы МОН и Минздрава РК).
9	Принцип практической ценности	9.1 Диссертация имеет теоретическое значение: **<u>1) да;</u>** 2) нет.	Работа содержит теоретическое обоснование процессов трансформации НДМГ, влияние состава матрицы, температуры, влажности, а также использование методов изотопного разбавления, внутреннего стандарта и добавок. Выявлены закономерности взаимодействия продуктов трансформации с компонентами почвы и воды, определены условия, влияющие на эффективность экстракции. Это вносит вклад в развитие теории

			аналитической химии и экологической токсикологии.
		9.2 Диссертация имеет практическое значение и существует высокая вероятность применения полученных результатов на практике:	Разработанные методики могут быть применены в: – экологическом мониторинге районов падения ступеней ракет (включая территории Казахстана, России, Китая и др.); – лабораторной практике при анализе почв и вод на загрязнение НДМГ и его метаболитами; – системе контроля качества окружающей среды при чрезвычайных ситуациях, связанных с проливами топлива; – образовательном и научном процессе при обучении методам ТФМЭ и ГХ-МС анализа. Результаты уже апробированы на реальных образцах с мест аварийных падений ракет, что подтверждает прикладную ценность.
		1) да;	
		2) нет.	
		9.3 Предложения для практики являются новыми:	Предложения для практики являются полностью новые
		1) полностью новые;	
		2) частично новые (новыми являются 25-75%);	
		3) не новые (новыми являются менее 25%).	
10.		Качество академического письма:	

	Качество написания и оформления	**1) высокое;** 2) среднее; 3) ниже среднего; 4) низкое.	Текст диссертации написан научным стилем, чётко структурирован, выдержан в логике академического изложения. Терминология используется корректно, фактический материал изложен грамотно и последовательно. Цитирование оформлено по стандартам, таблицы и рисунки сопровождаются пояснениями. Язык точный, без излишней усложнённости или упрощений, что соответствует требованиям к PhD-диссертации.
11.	Замечания к диссертации	1. Имеются единичные опечатки в тексте рукописи, а также некоторые предложения, которые трудно воспринимаются из-за сложной структуры и использования усложнённых языковых конструкций, требующих переформулировки. 2. Несмотря на заявленную экологичность и потенциальную экономическую эффективность предложенных «зелёных» методик на основе ПТФМЭ, в работе отсутствует оценка затрат на проведение анализа с использованием разработанного метода, а также сравнительный анализ стоимости по отношению к существующим стандартным методам (например, экстракции растворителем с последующим ГХ-МС или МС/МС). Включение ориентировочного экономического расчёта или сравнительной таблицы затрат повысило бы прикладную ценность диссертации для практического внедрения. 3. В разделе методологии отсутствует описание условий и методов анализа физико-химических характеристик почвенных образцов (влажность, содержание органического вещества, pH), хотя соответствующие данные приведены в результатах. Для обеспечения полноты и воспроизводимости эксперимента желательно было бы включить информацию о том, какие методики использовались для определения этих параметров, а также в каких условиях проводился отбор и предварительная подготовка почвы.	

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 статей докторанта по теме исследования — высокий. Бакайкина Н.В. является соавтором двух оригинальных статей и одного обзора, опубликованных в международных рецензируемых журналах, индексируемых в Web of Science и Scopus, с импакт-факторами 1.4, 4.9 и 8.4, а также процентилями по CiteScore 47, 89 и 96. Это указывает на признание результатов в международном научном сообществе.
13.	Решение официального рецензента (согласно пункту 28 настоящего Типового положения)	По итогам рецензии предлагаю принять решение присудить Бакайкиной Надежде Викторовне степень доктора философии (PhD) по специальности «8D05301 – Химия»

Официальный рецензент:

Амутова Фарида Бахтияровна, PhD,

Заведующая лаборатории физико-химических методов исследований,

ТОО Научно-производственное предприятие «Антиген»

дата «13» июня 2025 года

Амутова Ф.Б

(подпись, фамилия, имя, отчество)

Подпись Амутовой заверяю

Начальник отдела кадров Аргогаева Н.К.