Құрманбаева Толқын Серікбайқызының
«8D05301 - Химия» білім беру бағдарламасы бойынша
философия докторы (PhD) дәрежесін алу үшін ұсынылған
«Қатты фазалы микроэкстракцияны пайдалана отырып іріктеу орнында қоршаған орта объектілеріндегі ұшпа органикалық қосылыстарды газ-хроматографиялық анықтаудың нақты әдістемелерін әзірлеу» тақырыбындағы диссертацияға

АҢДАТПА

Зерттеу тақырыбының өзектілігі.

Экологиялық мониторинг және уытты органикалық қосылыстармен ластануды зерттеу адам денсаулығына төнетін қауіптерді азайтуға және қоғамның тұрақты дамуына ықпал етуге бағытталған негізделген шешімдер қабылдау үшін шешуші мәнге ие. Күнделікті практикада мониторинг, әдетте, қоршаған орта сынамаларын алуды, үлгілерді зертханаға тасымалдауды және оларды газ хроматографиясы (ГХ) немесе сұйықтық хроматография әдістерімен талдауды қамтиды. Аналитикалық жабдықтың дамуына қарамастан, бүкіл процесс әлі де еңбек пен уақытты көп қажет етеді. Жоғары уытты қосылыстармен ластануға байланысты авариялық жағдайларда, мысалы, зымыран-тасығыштың құлауы салдарынан қоршаған ортаға уытты зымыран отынының едәуір мөлшері түскен кезде, негізделген шешімдерді жедел қабылдау ерекше маңызды. Алайда алғашқы талдау нәтижелерін алуға дейін бірнеше күн қажет болуы мүмкін, себебі толық жабдықталған аналитикалық зертханалар қоршаған орта сынамалары алынатын орыннан қашық орналасады. Мұндай кідірістер әрекет ету шараларының тиімділігін төмендетеді және қоршаған орта мен халық денсаулығына төнетін қауіптерді уақтылы азайтуға кедергі келтіруі мүмкін.

Органикалық ластағыштарды экстракциялау және талдау үшін бірнеше тәсілді қолдануға болады, олардың ішінде еріткішпен экстракциялау, үлгі үстіндегі газ фазасын статикалық және динамикалық талдау, қатты фазалы экстракция және қатты фазалы микроэкстракция (ҚФМЭ) бар. ҚФМЭ қоршаған орта сынамаларын алу орнында ГХ қолдана отырып талдау жүргізудің ең перспективалы тәсілдерінің бірі болып табылады, себебі бұл әдіс жеткілікті түрде қарапайым, органикалық еріткіштерді пайдалануды талап етпейді және сынама алу мен сынама дайындауды бір кезеңге біріктіреді. ҚФМЭ әдісі аналиттерді үлгіден шағын полимерлік жабын арқылы тікелей немесе бу фазасында экстракциялауға және кейінгі десорбцияға негізделген. Көптеген портативті газ хроматамографтары сынама енгізу құрылғысында аналиттердің жылдам термиялық десорбциясын қамтамасыз етеді.

ҚФМЭ артықшылықтарына қарамастан, қоршаған орта нысандарын сынама алу орнында жүргізілетін өлшеулерде ҚФМЭ негізіндегі әдістердің аз ғана бөлігі қолданылады. ҚФМЭ негізіндегі қолжетімді әдістердің басым бөлігі қосымша оңтайландырусыз далалық жағдайда пайдалануға жарамайды, өйткені портативті газ хроматографтар стационарлық аспаптармен салыстырғанда аналиттердің бөліну тиімділігінің төмендігімен және анықтау шектерінің жоғарылығымен сипатталады. Сынама іріктеу орнында талдау жүргізу әдістемелері жедел және іске асыруға қарапайым болуы тиіс, өйткені далалық жағдайда өлшеулер жүргізу уақыттың, ресурстардың және жабдық қолжетімділігінің шектеулерімен байланысты.

Зерттеудің мақсаты: Қатты фазалы микроэкстракцияны және SRI 8610C портативті газ хроматографын пайдалана отырып, атмосфералық ауадағы бензол, толуол, этилбензол және *м*-/*п*-/*о*-ксилолды (БТЭК), сондай-ақ су және топырақ сынамаларындағы асимметриялық диметилгидразиннің сегіз негізгі трансформация өнімін (АДМГ ТӨ) сынама іріктеу орнында анықтауға арналған қарапайым және дәл әдістемелерін әзірлеу және сынақтан өткізу.

Зерттеу мақсатына қол жеткізу үшін мынадай міндеттер қойылды:

1-міндет. ҚФМЭ және фотоионизациялық детектормен жабдықталған газ хроматографиясын (ГХ-ФИД) пайдалана отырып, сынама алу орнында ауадағы БТЭК-ті анықтау әдістемесін әзірлеу.

2-міндет. Вакуумдық бу фазалы қатты фазалы микроэкстракцияны (Вак-БФҚФМЭ) және азот-фосфорлы детектормен жабдықталған газ хроматографиясын (ГХ-АФД) пайдалана отырып, сынама алу орнында судағы АДМГ ТӨ-ін анықтау әдістемесін әзірлеу.

3-міндет. Вак-БФҚФМЭ-ГХ-АФД пайдалана отырып, сынама алу орнында топырақтағы АДМГ ТӨ-ін анықтау әдістемесін әзірлеу.

Зерттеу объектілері: ауадағы БТЭК-ті және су мен топырақ үлгілеріндегі АДМГ ТӨ-ді (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) сынама іріктеу орнында газхроматографиялық анықтау әдістемелері.

Зерттеу пәні: SRI 8610C портативті газ хроматографын фотоионизациялық немесе азот-фосфорлы детектормен пайдалана отырып, ауадағы, судағы және топырақтағы БТЭК пен АДМГ ТӨ-ін сынама іріктеу орнында анықтау үшін сынама алуды, ҚФМЭ/Вак-БФҚФМЭ рәсімдерін және десорбция параметрлерін қолайлы дәлдікке (күтілетін болжамды анықтау дәрежесі 70-130 %) және қайталанғыштыққа қол жеткізу мақсатында оңтайландыру.

Зерттеу әдістері:

Ғылыми әдіс білімдегі олқылықтарды анықтау, зерттеу сұрақтары мен гипотезаларды тұжырымдау, сондай-ақ гипотезаларды тексеруге арналған эксперименттерді жоспарлау үшін қолданылды. Әдістерді әзірлеу және оңтайландыру кезінде аналитикалық сигналдарды өлшеу үшін фотоионизациялық және азот-фосфорлы детекторларымен жабдықталған SRI 8610C портативті газ хроматографы пайдаланылды. Сынама іріктеу және сынама дайындау әдісі ретінде қатты фазалы микроэкстракция таңдалды, себебі ол талдаудың төмен құнын және жоғары концентрлеу коэффициентін біріктіреді. ҚФМЭ кезінде матрицалық әсерлерді барынша азайту үшін стандарт қосу әдісімен калибрлеу және сыртқы стандарт әдістері қолданылды. Ауа сынамаларынан этилбензол мен ксилолдардың экстракциялану кинетикасы COMSOL Multiphysics® бағдарламасында ақырлы элементтер әдісімен модельденді.

Қорғауға ұсынылатын негізгі қағидалар:

1. Атмосфералық ауадағы БТЭК-ті (бензол, толуол, этилбензол, *м*-/*п*-/*о*-ксилолдар) анықтау үшін іріктеу орнында алюминий фольгамен жабылған, көлемі 250 мл герметикалық шыны колбада, жабын қалыңдығы 85 мкм Карбоксен/полидиметилсилоксан құрамының талшығын пайдалана отырып, 15 мин аралығында 40 °C температурадағы қатты фазалы микроэкстракция және фотоионизациялық детекторымен жабдықтаған SRI 8610C портативті газ хроматографы әдісімен кем дегенде төрт талдауды қажет етеді (үш сынама – аналиттер қоспасыз және біреуі аналиттер қоспасымен).

2. 1,75 г NaCl қосылған 20 мл виаладағы 5 мл су үлгілері мен топырақ су сығындыларынан асимметриялық диметилгидразиннің (пиразин, 1- метил-1*H*-пиразол, *N*-нитрозодиметиламин, 1-метил-1*H*-1,2,4-триазол, *N*-метилформамид, 1*H*-пиразол және 3-метил-1*H*-пиразол) жеті трансформация өнімінің 85 мкм Карбоксен/полидиметилсилоксан құрамының талшығын пайдалана отырып, 30 мин аралығында 50 °C температурадағы вакуумдық бу фазалы қатты фазалы микроэкстракциясындағы матрицалық әсер елеулі емес болып табылады.

3. Вакуумдық бу фазалы қатты фазалы микроэкстракциясы алдында дистилденген сумен топырақтан асимметриялық диметилгидразиннің (пиразин, 1-метил-1H-пиразол, N-нитрозодиметиламин, N,N-диметилформамид, 1-метил-1H-1,2,4-триазол, N-метилформамид, 1H-пиразол және 3-метил-1H-пиразол) сегіз трансформация өнімін алдын ала алу 1 М NaOH және 1 М HCl салыстырғанда аз матрицалық әсерді қамтамасыз етеді.

Зерттеудің негізгі нәтижелері:

1. Атмосфералық ауадағы БТЭК-ті сынама іріктеу орнында газхроматографиялық анықтау әдістемесі әзірленді; ол бензол, толуол, этилбензол, *м*-/*п*-ксилол және *о*-ксилол үшін тиісінше 0,07; 0,3; 2; 0,8 және 2 мкг/м³ құраған төмен анықтау шектері мен дәл сандық анықтауды қамтамасыз етеді. Талғар қаласында әзірленген әдістемені қолдану арқылы анықталған бензол концентрациялары 6,8-18,3 мкг/м³, ал толуол концентрациялары 5,4-23 мкг/м³ диапазонында болды. 18 ақпан және 9 наурыз күндері анықталған бензол мен толуол концентрациялары Алматы қаласы мен оның маңындағы елді мекендердің атмосфералық ауасында бұрын анықталған концентрациялардан айтарлықтай төмен болды.

2. Ғылыми әдебиеттерде сипатталған әдістеме Вак-БФҚФМЭ және азот-фосфорлы детекторымен жабдықталған газ хроматографиясы негізінде судағы АДМГ ТӨ-ін далалық жағдайда газхроматографиялық анықтауға бейімделді. Дистилденген суда дайындалған аналиттердің стандартты ерітінділерін пайдалана отырып, сыртқы стандарт әдісімен калибрлеу су үлгілерінде зерттелген жеті АДМГ ТӨ-ін (пиразин, 1-метил-1*Н*-пиразол, *N*-нитрозодиметиламин, 1-метил-1*Н*-1,2,4-триазол, *N*-метилформамид, 1*Н*-пиразол және 3-метил-1*Н*-пиразол) дәл сандық анықтау үшін қолданылуы мүмкін және әртүрлі су типтері үшін қоспалардың болжамды анықтау дәрежесі дәрежесін 73,3-90,0 % деңгейінде қамтамасыз етеді. Ең төмен анықтау шектері 1-МПА (0,2 мкг/л) және пиразин (0,5 мкг/л) үшін, ал ең жоғары анықтау шектері МФА (40 мкг/л) және ДМФ (17 мкг/л) үшін алынды.

3. Вак-БФҚФМЭ-ГХ-АФД негізінде топырақтағы АДМГ ТӨ сынама іріктеу орнында газхроматографиялық анықтау әдістемесі әзірленді. Сулы экстрактілерден аналиттерді Вак-БФҚФМЭ арқылы экстракциялау 1 М HCl және 1 М NaOH қолдану арқылы алынған экстрактілермен салыстырғанда аналиттердің экстракция тиімділігі мен матрицалық әсердің төменірек вариабельділігін көрсетті. Әзірленген әдістеме Ұлытау облысында (Қазақстан) «Протон-М» зымыран-тасығыштарының бірінші сатылары құлаған үш аудандағы АДМГ ТӨ-мен ластануды зерттеу үшін сәтті қолданылды. Сандық анықтауға дейін ластанған үлгілерді анықтау мақсатында алдын ала сулы экстракциясыз топырақтың өзінен тікелей Вак-БФҚФМЭ қолдана отырып, топырақтардағы АДМГ ТӨ скринингі жүргізілді. Сандық анықтау сол құлау орнынан алынған ластанбаған топырақты қолдана отырып, сыртқы стандарт бойынша матрицамен сәйкестендірілген калибрлеу әдісімен жүргізілді. Топырақ сынамаларын алу орындарында анықталған анықтау шектері 3-60 мкг/кг құрады. Аналиттердің концентрациялары 50 см тереңдікте 6,9-150 мкг/кг және 100 см тереңдікте 9,2-139 мкг/кг (МТА және МФА-ны қоспағанда) болды. Ең жоғары концентрация (8500 мкг/кг) АДМГ-пен топырақ ластануының жақсы белгілі маркері болып табылатын МТА үшін анықталды. ГХ-АФД негізіндегі әдістеменің күн ішіндегі (2,9-14 %) және күн аралық (3,9-25 %) вариабельділігі қоршаған орта сынамаларын алу орнында сандық талдау үшін прецизиондылықтың қолайлы екенін көрсетеді.

Зерттеудің ғылыми жаңалығы ауадағы,судағы және топырақтағы ұшқыш органикалық қосылыстарды (ҰОҚ) сынама іріктеу орнында сандық анықтау үшін ҚФМЭ қолдану туралы жаңа білім алу болып табылады. Алғаш рет ҚФМЭ пайдалана отырып, сынама алу орынындағы қоршаған орта объектілерінде ҰОҚ неғұрлым дәл анықтау үшін сыртқы стандарт бойынша матрицамен сәйкестендірілген калибрлеу және қоспа қосу әдісімен калибрлеу тәсілдері қолданылды. Бұл жұмыста алғаш рет сынамаларды іріктеу орнында талдау үшін Вак-БФҚФМЭ қолдануы зерттелді. Қазақстанда алғаш рет қоршаған орта объектілерінің үлгілерінде оларды іріктеу орындарында газ хроматографиясын пайдалану арқылы ҰОҚ алғаш рет талданды.

Диссертацияның теориялық және практикалық маңызы.

Жұмыс сынама алу және сынама дайындау әдісі ретінде ҚФМЭ пайдалана отырып, қоршаған орта сынамаларын алу орнында сандық газхроматографиялық талдау туралы, сондай-ақ мұндай өлшеулердің негізгі шектеулері, оның ішінде сезімталдықтың төмендеуі,

уақыт тапшылығы және далалық жағдайда басқа ресурстар шығындарының артуы туралы түсініктерді кеңейтеді. Әдістемені тиісті деңгейде оңтайландыру, калибрлеудің қарапайым, жылдам әрі сенімді тәсілдерін қолдану, сондай-ақ сапаны бақылау шаралары ҚФМЭ қолданылатын далалық өлшеулердің сәтті орындалуы үшін үлкен мәнге ие екені көрсетілді. Вакуумдық бу фазалы қатты фазалы микроэкстракция экстракцияны жеделдету және анықтау шектерін төмендету үшін далалық жағдайда сәтті іске асырылды. Бұл үшін далаға арзан вакуумдық сорғыны жеткізу ғана қажет болды.

ҚФМЭ мен SRI 8610C портативті газ хроматографын үйлестіру негізінде атмосфералық ауадағы БТЭК-ті және су мен топырақ үлгілеріндегі негізгі АДМГ ТӨ-ін сынама іріктеу орнында анықтаудың қарапайым және дәл әдістемелері әзірленді. Әзірленген әдістемелер қоршаған орта объектілеріндегі ұшқыш органикалық қосылыстарды сынама алу орнында жылдам, арзан және жеткілікті дәл анықтау үшін практикалық құндылыққа ие. БТЭК-ті анықтау әдістемесін атмосфералық ауа мониторингі үшін, әсіресе сынамаларды ұзақ тасымалдау және сақтау аналиттердің жоғалуына әрі нәтижелер дәлдігінің төмендеуіне әкелуі мүмкін қашық орналасқан аумақтарда, ұсынуға болады. Вак-БФҚФМЭ-ГХ-АФД негізіндегі әдістемелерді зымыран отынымен ластанған су мен топырақтағы және/немесе отын төгілген орындарға жақын су объектілеріндегі АДМГ ТӨ-ін, әсіресе ірі апаттардан кейін су және топырақ сынамаларын алу орнында, жылдам әрі дәл анықтау үшін ұсынуға болады. Алдын ала сулы экстракциясыз топырақ сынамаларын тікелей талдауды қамтитын скрининг кезеңі ластанған жерлерді жылдамырақ анықтауға мүмкіндік береді және кейінгі сандық анықтауға арналған үлгілерді таңдауға ықпал етеді.

Әзірленген әдістемені ықтимал қолдануды бағалау кезінде қоршаған орта сынамаларын алу орнында жүргізілетін талдаулардың неғұрлым күрделі және қымбат екенін ескеру маңызды. Қазіргі уақытта портативті автосамплерлердің болмауына байланысты далалық жағдайда тек шектеулі мөлшердегі сынамаларды талдауға болады. Әзірленген әдістеменің жылдам жедел далалық талдау артықшылығы болғанымен, анықтау шектері және қайта өндірілу сияқты бірқатар сипаттамалары бойынша ол дәстүрлі зертханалық тәсілдерден төмен, бұл ішінара портативті газ хроматографының сезімталдығы мен тұрақтылығының төмендеуіне байланысты. Болашақта селективтілікті арттыру, анықтау шектерін төмендету және бөлінуді жеделдету үшін коммерциялық портативті ГХ-МС жабдықтары енгізілуі мүмкін.

Әзірленген әдістемелер талдау уақытын қысқартады, сынамаларды тасымалдауға байланысты шығындарды болдырмайды, пайдалану шығындарын азайтады және экологиялық мониторинг пен төтенше жағдайларға әрекет ету кезінде шешімдерді жедел қабылдауды қамтамасыз етеді. Алынған нәтижелер қашық өңірлерде жедел экологиялық бақылау үшін тікелей қолдануға жарамды және далалық аналитикалық әдіснамаларды жаңғыртуға ықпал етеді.

Нәтижелер мен алынған деректердің дұрыстығы мен сенімділігі селективті, дәл және заманауи аналитикалық әдістерді, сондай-ақ ғылыми әдісті қолдану арқылы расталады. Қайта өндірілу пен сенімділікті қамтамасыз ету үшін барлық эксперименттер бірнеше параллель өлшеулерде жүргізілді.

Диссертацияның ғылымды дамытудың басым бағыттарына және мемлекеттік бағдарламаларға сәйкестігі: Зерттеу Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігінің Ғылым комитеті қаржыландырған «Қатты фазалы микроэкстракцияны пайдалана отырып іріктеу орнында қоршаған орта объектілеріндегі ұшпа органикалық қосылыстарды газөхроматографиялық анықтаудың нақты әдістемелерін әзірлеу» (№ AP14871374, 2022-2024 жж.) жобасы шеңберінде, ғылымды дамытудың «Су ресурстарын, жануарлар мен өсімдіктер дүниесін ұтымды пайдалану, экология» басым бағыты бойынша орындалды.

Жарияланымдар (PhD дәрежесін алуға үміткердің әрбір мақаланы дайындауға қосқан жеке үлесін сипаттай отырып):

1. Kurmanbayeva T., Bukenov B., Rymzhanova Zh., Kazhkenova N., Imangabassov A., Smail A., Karimkyzy N., Kenessov B.; Simple and accurate on-site quantitation of BTEX in atmospheric air using solid-phase microextraction and gas chromatography with photoionization detection; Advances in Sample Preparations (Q1 in the “Chemistry, Analytical” category, IF = 6.5), 2024, 10, 100117. https://doi.org/10.1016/j.sampre.2024.100117. (Үлесі: Қолжазбаның бастапқы нұсқасын жазу, Визуализация, Әдістеме, Зерттеу, Ресми талдау, Тұжырымдамалау).

2. Kurmanbayeva T., Rymzhanova Zh., Kenessov B.; On-site gas chromatogramphic quantification of transformation products of rocket fuel unsymmetrical dimethylhydrazine in water using vacuum-assisted headspace solid-phase microextraction; International Journal of Environmental Analytical Chemistry (Q3 in the “Chemistry, Analytical” and “Environmental Sciences” categories, IF = 2.5), 2025, 105, p.7673-7682. https://doi.org/10.1080/03067319.2025.2452951. (Үлесі: Қолжазбаның бастапқы нұсқасын жазу, Визуализация, Әдістеме, Зерттеу, Ресми талдау, Тұжырымдамалау).

3. Kurmanbayeva T., Bukenov B., Imangabassov A., Rymzhanova Zh., Yermakhan M., Karimkyzy N., Smail A., Kenessov B.; On-site gas chromatogramphic quantitation of transformation products of unsymmetrical dimethylhydrazine in soil using vacuum-assisted headspace solid-phase microextraction; Microchemical Journal (Q1 in the “Chemistry, Analytical” category, IF = 5.1), 2025, 215, 114492. https://doi.org/10.1016/j.microc.2025.114492. (Үлесі: Қолжазбаның бастапқы нұсқасын жазу, Визуализация, Әдістеме, Зерттеу, Ресми талдау, Тұжырымдамалау).