

АНДАТПА

«6D072100 – Органикалық заттардың химиялық технологиясы»
білім беру бағдарламасы бойынша философия докторы (Ph.D.) дәрежесіне
ізденіс

ОМАРОВА АНАРА САГИДУЛЛАЕВНА

«Қатты фазалы микроэкстракциялауға арналған жамылғыларды *in-situ* өсіру
технологиясын металл-органикалық құрылымы негізінде жетілдіру»

Жұмыстың жалпы сипаттамасы. Диссертация металл-органикалық қаңқалы құрылымдар негізінде қатты фазалық микроэкстракцияға арналған жабындарды *in-situ* өсіру технологиясын жетілдіруге арналған.

Зерттеу өзектілігі. Органикалық ластаушы заттарды алу үшін қолданылатын сынамаларды дайындаудың классикалық әдістері улы реагенттер мен арнайы жабдықты қолдануды талап етеді, бұл процесті көп еңбекті қажет етеді, сонымен қатар талданатын заттардың деградациясына және жоғалуына әкелуі мүмкін. Үлгіні дайындаудың балама әдістерінің бірі қатты фазалық микроэкстракция (ҚФМЭ) болып табылады. ҚФМЭ – қарапайым және үнемді, еріткішкішсіз және талдау үшін үлгінің аз мөлшерін қажет ететін үлгіні дайындаудың автоматтандырылған әдісі. ҚФМЭ процедурасы талданатын заттарды үлгіден немесе үлгінің үстіндегі газ фазасынан сорбциялық жабынға экстракциялауға, содан кейін талданатын заттарды газ хроматографының (ГХ) инжекторына немесе өнімділігі жоғары сұйық хроматографияның (ӨЖСХ) жүйесіне десорбциялауға негізделген. ҚФМЭ-де қолданылатын коммерциялық қол жетімді талшықтардың диаметрі 7-ден 100 мкм-ге дейін және коммерциялық қол жетімді ҚФМЭ талшықтарының көпшілігінің сорбциялық жабындары гидрофобты болып табылады, бұл олардың гидрофильді аналиттердің сандық анықтау үшін пайдалануын шектейді. Сондай-ақ коммерциялық талшықтардың селективтілігі төмен, бұл күрделі матрицалардағы ластаушы заттарды анықтаудың маңызды факторы болып табылады. Коммерциялық талшықтардың тағы бір шектеуі сорбциялық қабілетінің төмендігі болып табылады, бұл мақсатты талданатын заттар мен зерттелетін матрицаның басқа қосылыстары арасындағы бәсекеге байланысты талдау нәтижелерінің дәлдігінің төмендеуіне әкеледі. Коммерциялық талшықтардың бар кемшіліктері жаңа және жоғары өнімді ҚФМЭ жабындарын жасау қажеттілігіне әкелді. Соңғы жылдары тиімдірек ҚФМЭ жабындарын жасау үшін көміртегі нанотүтіктері, электрөткізгіш полимерлер, графен оксиді, молекулалы импринтирленген полимерлер, металл немесе металл оксидінің нанобөлшектері, иондық сұйықтықтар және металл-органикалық қаңқалы құрылымдары (MOF) сияқты әртүрлі материалдар зерттелді.

MOF – бұл координациялық байланыс арқылы органикалық байланыстырғыштармен қосылған металл орталықтарынан тұратын кристалдық үш өлшемді координациялық полимерлер. Бұл материал біркелкі құрылымды наноөлшемді кеуектерімен, жоғары бетінің ауданымен (7000 м²/г дейін) және жоғары температура және органикалық еріткіштер әсер еткенде

тұрақтылығымен сипатталады. Сондай-ақ, кеуек өлшемін, металл орталықтарының және органикалық байланыстырғыштардың кең ауқымын бақылау мүмкіндігі жоғары селективті және адсорбциялық тиімділігі бар MOF негізіндегі ҚФМЭ жабындарын синтездеуге, сондай-ақ талшықтың гидрофильді/гидрофобты қасиеттерін бақылауға мүмкіндік береді.

MOF-199 ҚФМЭ талшықтарын дамыту үшін перспективті материал болып табылады, өйткені оның бетінің ауданы жоғары (Брунауэр-Эммет-Теллер, БЭТ) - 1500-2100 м²/г. Газ хроматографиясымен (ГХ) біріктірілген MOF-199 негізіндегі жабындар ауадағы, судағы, топырақтағы және тағамдағы ұшпа (ҰОҚ) және жартылай ұшпа қосылыстардың (ЖҰОҚ) мөлшерін анықтау үшін сәтті қолданылды.

Бұл жұмыста MOF-199 негізіндегі ҚФМЭ талшықтарын синтездеу үшін қарапайым процедураға байланысты сольвотермиялық жағдайларда *in-situ* әдісі таңдалды. *In-situ* әдісінде алдын ала дайындалған субстрат металл тұзы мен лиганд ерітіндісіне батырылды, содан кейін қыздыру кезінде тот баспайтын болаттан жасалған гидротермиялық автоклавты пайдаланып синтезделді. Бұл әдіс бетінің ауданын азайтуы мүмкін желімдерді қолдануды қажет етпейді және әртүрлі технологиялық параметрлер арқылы бөлшектердің қалыңдығы мен өлшемін бақылауға мүмкіндік береді. Cui тобы (2009) ұсынған MOF-199 негізіндегі *in-situ* сольвотермиялық талшықты өндіру әдісі жабынның төмен механикалық тұрақтылығы және автоматтандырудың болмауы сияқты бірқатар кемшіліктерге ие. Сонымен қатар, MOF-199 жабындарын алу *in-situ* синтез параметрлерін оңтайландыру жүргізілген зерттеулер саны шектеулі. Осылайша, металлорганикалық қаңқалық құрылымдар негізінде қатты фазалық микроэкстракцияға арналған жабындарды *in-situ* өсіру технологиясын жетілдіру өзекті болып табылады.

Зерттеу мақсаты – металлорганикалық қаңқалық құрылымдар негізінде қатты фазалық микроэкстракцияға арналған жабындарды *in-situ* өсіру технологиясын жетілдіру болып табылады.

Зерттеу

тапсырмалары:

1. MOF-199 негізіндегі механикалық тұрақты және біртекті ҚФМЭ жабынын алу технологиясын оңтайландыру.
2. Алынған талшықтардың физика-химиялық қасиеттерін зерттеу.
3. MOF-199 негізінде жасалған талшықтарды коммерциялық ҚФМЭ талшықтарымен салыстыру.
4. Алынған жаңа талшықтардың таралу константаларын және мүмкін болатын пайдалану мерзімін анықтау.
5. Жаңа ҚФМЭ талшығының көмегімен ауадағы ұшпа органикалық қосылыстарды сандық анықтау әдісін әзірлеу.

Зерттеу объектілері: металл-органикалық қаңқалық құрылымдар негізіндегі ҚФМЭ үшін жабындарды *in-situ* өсіру технологиясын жетілдіру технологиялары.

Зерттеу пәні: металл-органикалық қаңқалық құрылымдар негізіндегі ҚФМЭ үшін жабындарды *in-situ* өсіру технологиясының оңтайлы параметрлері.

Зерттеу әдістері.

Диссертациялық жұмыс барысында ғылыми және инженерлік әдістер қолданылды. ҚФМЭ жабындарын синтездеу үшін сольвотермиялық жағдайларда *in-situ* әдісі қолданылды. MOF-199 сипаттау үшін Брунауэр, Эммет және Теллер әдісі, рентгендік фаза және термогравиметриялық талдаулар қолданылды. ҚФМЭ талшығының қалыңдығы мен морфологиясын анықтау үшін сканерлеуші электронды микроскопия қолданылды. Таралу константаларын, қолданудың мүмкін мерзімін зерттеу үшін коммерциялық талшықтармен салыстыру және алынған талшықтарды нақты үлгілерде апробациялау, масс-спектрометрлік анықтаумен газ хроматографиясы қолданылды.

Зерттеудің негізгі нәтижелерінің сипаттамасы

1. MOF-199 негізіндегі қалыңдығы 22 ± 3 мкм болатын ҚФМЭ талшығын алудың оңтайлы шарттары анықталды: 96,5% этанол және синтез ұзақтығы - 16 сағат.

2. Сынақ нәтижелері көрсеткендей, қалыңдығы 22 ± 3 мкм болатын жаңа талшықпен алынған 16 ҰОҚ сигналдары Полидиметилсилоксан/Дивинилбензол коммерциялық талшықтарынан 1,3-82,3 есе жоғары екенін көрсетті.

3. MOF-199 (22 ± 3 мкм) негізіндегі жабынды пайдаланудың ықтимал саны экстракция мен десорбцияның кемінде 35 циклін құрайды.

4. Ауа мен MOF-199 жабыны арасындағы 9 ҰОҚ таралу тұрақтылары 9×10^4 - 127×10^4 болды. Метилен хлориді, бензол және толуол үшін таралу константалары коммерциялық Карбоксен/Полидиметилсилоксан талшығы мен ауа арасындағыға қарағанда 1,2–2,3 есе жоғары болды.

5. MOF-199 негізіндегі 21 ± 5 мкм ҚФМЭ талшықтарын алудың оңтайлы шарттары анықталды: бутанол, сірке қышқылын қосу және $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$.

6. MOF-199 (21 ± 5 мкм) негізіндегі жабынды пайдаланудың ықтимал саны экстракциялар мен десорбциялардың кемінде 50 циклін құрайды.

7. MOF-199 (21 ± 5 мкм) негізіндегі ҚФМЭ талшығы ауадағы бензол, толуол, этилбензол және ксилолдардың мөлшерін анықтауда төмен анықтау шектерін ($0,03$ - $0,09$ мкг/м³) және жоғары дәлдікті (73-108%) қамтамасыз етеді.

Зерттеудің ғылыми жаңалығы

Зерттеудің ғылыми жаңалығы MOF-199 негізіндегі ҚФМЭ жабындарын алудың оңтайлы шарттарын анықтау болып табылады. Сонымен қатар, MOF-199 талшықтары ауада 25 ҰОҚ анықтау үшін алғаш рет сынақтан өтті. Сегіз ҰОҚ ішінен бес ҰОҚ үшін MOF-199 жабыны мен ауа арасындағы таралу тұрақтылары бірінші рет анықталды. Әзірленген әдіс, MOF-199 талшығы мен Кар/ПДМС негізіндегі қолданыстағы әдістерге қарағанда сәйкесінше 141-277 және 74-227 есе төмен болған, анықтау шектері бойынша сипатталады.

Жұмыстың теориялық маңызы

MOF-199 негізіндегі ҚФМЭ талшықтарын алу технологиясы алғаш рет мультифакторлық оңтайландыру әдісімен оңтайландырылды. Сондай-ақ, алғаш рет MOF-199 жабыны мен 40 °C температурадағы газ фазасы арасындағы ҰОҚ

таралу константалары анықталды және еріткіштің MOF-199 негізіндегі талшықтың экстракция тиімділігіне әсері анықталды.

Практикалық маңызы

Зерттеу шеңберінде MOF-199 негізіндегі ҚФМЭ талшықтарын алу технологиялары әзірленді және ауа үлгілеріндегі ұшпа органикалық қосылыстарды сандық анықтау әдісі әзірленді. Бұл әдіс жоғары дәлдігімен және жаңғыртылуымен ерекше, сонымен қатар анықтау шектеулері төмен. Әдістеменің бұл жетілдірілуі оны Қазақстандағы зертханалар үшін қолжетімді етеді және оның ауа сапасының мониторингінде қолданылуын кеңейтеді.

Алынған нәтижелердің негізділігі мен сенімділігі талдаудың таңдамалы, дәл және заманауи әдістерімен, сондай-ақ ғылыми әдіспен расталады. Сенімділік пен жаңғыртылуды қамтамасыз ету үшін барлық эксперименттер бірнеше параллельде жүргізілді.

Тақырыптың ғылыми зерттеу жоспарымен және әртүрлі Мемлекеттік бағдарламалармен байланысы

Жұмыс Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігінің жобалары аясында жүзеге асырылды: 2017-2019 жылдары «Жасыл» экологиялық мониторингтің экономикалық әдістерін, материалдар мен жабдықтарды әзірлеу (АП05133158) және 2021-2023 жылдары «Алматы қаласының атмосфералық ауасына мониторинг жүргізу үшін органикалық ластаушы заттардың орташа өлшенген концентрацияларын анықтау әдістемесін әзірлеу» (АП09058606).

Қорғаныстың негізгі ережелері:

1. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, бензол-карбон-1,3,5 қышқылы, температурасы 120 °С, этанол концентрациясы 96,5% және синтез ұзақтығы 16 сағат қолданатын *in-situ* сольвотермиялық әдіс қатты фазалық микроэкстракция үшін MOF-199 тот баспайтын болаттан жасалған негізде қалыңдығы 22 ± 3 мкм жабынын алуға мүмкіндік береді.

2. Бензол, толуол және метилен хлоридінің 120 °С температурада 96,5% этанолды қолданатын 16 сағаттық *in-situ* сольвотермиялық синтез арқылы алынған қалыңдығы 22 ± 3 мкм MOF-199 негізіндегі қатты фазалық микроэкстракцияға арналған жабыны мен 40°C температурадағы ауа арасындағы таралу константалары, қалыңдығы 85 мкм Карбоксен/полидиметилсилоксан талшығы мен ауа арасындағы белгілі таралу константаларына қарағанда, сәйкесінше 2,3, 2,1 және 1,2 есе жоғары.

3. *In-situ* сольвотермиялық әдісте 120°C температурада 16 сағат $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ пайдалану және бензолтрикарбон-1,3,5 қышқылын қолдану тот баспайтын болаттан жасалған төсеніш бетінде қатты фазалық микроэкстракция үшін MOF-199 жабынын алуға мүмкіндік береді.

4. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, бензолтрикарбон-1,3,5 қышқылы, бутанол және сірке қышқылын қоспаларын қолдана отырып, 120 °С температурада 16 сағаттық *in-situ* сольвотермиялық әдіспен синтезделген MOF-199 негізіндегі талшықпен төмен анықтау шектері (0,03-0,09 мкг/м³) және 20 мл ауа үлгілеріндегі бензолды,

толуолды, этилбензолды және ксилолдарды қатты фазалық микроэкстракция әдісімен газбен біріктірілген хроматография және масс-спектрометриялық анықтау үшін жоғары дәлдік (73-108%) қамтамасыз етіледі.

Жұмыстың практикалық нәтижелерін апробациялау. Жұмыстың негізгі нәтижелері келесі халықаралық конференцияларда, семинарларда және форумдарда ұсынылды: «Фараби әлемі» халықаралық конференциясы (Алматы, 8-9 сәуір 2019 ж.); «Фараби әлемі» халықаралық конференциясы (Алматы, 6-8 сәуір 2021 ж.); International Chemical Engineering Symposia (Осака, Жапония, 15-17 наурыз, 2020 ж.), 23rd International Symposium on Advances in Extraction Technologies (Аликанте, Испания, 29 маусым - 2 шілде, 2021 ж.) және European Research Course on Atmospheres (Гренобль қ., 15 қаңтар - 4 ақпан, 2023 ж.).

Жарияланымдар.

Зерттеу жұмысының нәтижелері 8 ғылыми жұмыстарда, соның ішінде 1 мақала Mesoporous and Microporous materials (Q1, Impact factor 5,876, Процентиль 86%) халықаралық журналында, 2 мақала Microchemical Journal (Q1, Impact factor 5,304, Процентиль 80%) халықаралық журналында, пайдалы модельге 1 патент және халықаралық ғылыми конференциялар мен симпозиумдарда 4 баяндаманың тезистері.

Әр мақаланы дайындауға докторанттың жеке үлесі

«New *in-situ* solvothermally synthesized metal-organic framework MOF-199 coating for solid-phase microextraction of volatile organic compounds from air samples» (Microporous and Mesoporous Materials, 2021, Vol. 328, P. 111493, Q1 WOS) және «MOF-199-based coatings as SPME fiber for measurement of volatile organic compounds in air samples: Optimization of *in-situ* deposition parameters» (Microchemical Journal, 185, Q1 WOS) мақалаларында Омарова А.С. бірінші автор болып табылады. Докторант барлық эксперименттерге және нәтижелерді интерпретациялауға қатысты және кіріспе, әдістеме, нәтижелер, қорытындылар мен графиканы сипаттайтын мақалалардың алғашқы нұсқаларын дайындады. Сонымен қатар, Омарова А.С. журнал талаптарына сәйкес мақалаларды рәсімдеуге және рецензияның әрбір кезеңінен кейін мақаланы жетілдіруге қатысты.

«A review on preparation methods and applications of metal-organic framework-based solid-phase microextraction coatings» (Microchemical Journal, – 2022, Vol. 175, P. 107147) мақаласында Омарова А.С. бірінші автор және корреспонденция авторы болып табылады. Докторант деректерді жинауға және талдауға қатысты, 2 және 4 тараулардың алғашқы нұсқаларын жазды, кітаптың 1 тарауын жазуға және 3 тарауды жетілдіруге белсене қатысты. Сондай-ақ, Омарова А.С. журнал талаптарына сәйкес мақалаларды рәсімдеуге, журналға мақала жіберуге және рецензияның әрбір кезеңінен кейін мақаланы жетілдіруге қатысты.