

«8D05301 – Химия»

білім беру бағдарламасы бойынша философия докторы (Ph.D.) дәрежесіне  
ізденіс

## ИБРАГИМОВА ОЛЬГА ПАВЛОВНА

Қатты фазалы микроэкстракция негізінде атмосфералық ауадағы органикалық  
ластағыштарды анықтаудың қарапайым және дәл әдістерін әзірлеу

### АНДАТПА

**Жұмыстың жалпы сипаттамасы.** Бұл зерттеу қатты фазалы микроэкстракция (ҚФМЭ) негізінде ауадағы ұшпа органикалық қосылыстардың (ҰОҚ) бір реттік және орташа өлшенген концентрацияларын (ОӨК) анықтаудың қымбат емес, дәл, «жасыл» және қарапайым әдістерін әзірлеуге бағытталған. Сондай-ақ, бұл зерттеу атмосфералық ауадағы ҰОҚ анықтаудың әзірленген әдістерін апробациялауға арналған.

**Зерттеудің өзектілігі.** Ауаның ластануы адам денсаулығына және қоршаған ортаға әсер ететін күрделі жаһандық проблема болып табылады. Дүниежүзілік денсаулық сақтау ұйымының (ДДҰ) мәліметтері бойынша 2019 жылы әлем халқының 99%-ы ДДҰ шектеулерінен нашар ауамен тыныс алды. Ауаның ластануы әртүрлі көздерден туындауы мүмкін, соның ішінде өнеркәсіптік шығарындылар, көмір/биоотын жағу, көлік және ауыл шаруашылығы. Ластанған ауаның әсерінде ұзақ уақыт болу көптеген денсаулық проблемаларын, соның ішінде өкпе ракты, жүрек ауруды және тыныс алу проблемаларын әкелуі мүмкін. Сонымен қатар, ауаның ластануының COVID -19 ауруының көбеюіне нақты әсері анықталды. Ауа – талдауға ең қиын экологиялық объектілердің бірі. Ауа үлгілерін жинауға, сынама дайындауға және тасымалдауға байланысты кейбір кемшіліктер бар. Атмосфералық ластаушы заттарды екі негізгі топқа бөлуге болады: бейорганикалық, олардың ішінде қатты бөлшектер,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}$ , озон, ауыр металдар және т.б., және жартылай ұшпа және ұшпа органикалық қосылыстардан тұратын органикалық ластаушылар. ҰОҚ - қатты отынның жануы, көлік шығарындылары, өнеркәсіп өндірістері, биогендік көздер және т.б. әртүрлі көздерден ауаға шығарылатын химиялық заттар тобы. Кейбір ҰОҚ адам денсаулығына қауіпті әсер етуі мүмкін, ал ҰОҚ екіншілік аэрозольдар мен жердегі озонның түзілуіне ықпал етуі мүмкін.

Органикалық ластағыштарды анықтаудың стандартты әдістері сорбциялық түтіктермен немесе арнайы канистрлермен сынама алуда негізделген. Арнайы канистрлер мен сорбциялық түтіктерді пайдалану ықтимал ластануды болдырмау үшін сынама алу алдында жоғары таза газдармен алдын ала тазартуды қажет етеді. Сонымен қатар, талданатын заттардың адсорбциясын болдырмау үшін сынама алушылардың ішкі бөліктерін белсенсіз ету қажет. Сорбциялық түтіктерден талданатын заттарды десорбциялау үшін қымбат термиялық десорбциялық жабдық немесе химиялық десорбция үшін улы еріткіштер қажет. Талданатын заттардың бөлінуін жақсарту және үлгіні

талдаудың дәлдігін арттыру үшін газ хроматографында (ГХ) сынама айдау құрылғысында немесе колонкада барлық талданатын заттардың криогенді фокустауын қолдану қажет. Бұл кемшіліктер дамушы елдерде стандартты әдістерді қолдануды шектейді. Осы шектеулерге байланысты Қазақстанда ауадағы органикалық ластаушы заттардың концентрациясына мониторинг жүргізілмейді. Бұл мәселелерді шешу ауадағы органикалық ластаушы заттарды анықтаудың үнемді, қарапайым және дәл әдістерін жасауды талап етеді.

Атмосфералық ауадағы ҰОҚ анықтаудың ең перспективалы әдісі стандартты әдістердің кемшіліктерін жоятын ҚФМЭ болып табылады. ҚФМЭ сынама алу мен үлгіні дайындауды бір қадамда біріктіреді және «жасыл» аналитикалық химия принциптеріне сәйкес келеді. ҚФМЭ микрополимерлі жабын арқылы ҰОҚ сорбциясына, содан кейін тікелей ГХ сынама айдау құрылғысында талданатын заттардың десорбциясына негізделген. ҚФМЭ ҰОҚ бір реттік және орташа өлшенген концентрацияларын анықтау үшін пайдаланылуы мүмкін. ҚФМЭ ауадағы ҰОҚ концентрациясын анықтаудың ең қарапайым сынама алу әдісі болып табылады. Дегенмен, күрделі калибрлеу, үлгілерді сақтау және тасымалдау кезіндегі жоғалтулар сияқты ауаны талдау үшін ҚФМЭ негізіндегі әдістерді қолдануда шектеулер бар, ал негізгі кемшіліктер дәлдігі мен қайталану мүмкіндігінің төмендігі болып табылады. Осылайша, ауадағы ҰОҚ бір реттік және орташа өлшенген концентрациясын анықтау үшін бар кемшіліктерді жеңе алатын ҚФМЭ негізіндегі әдістерді әзірлеу маңызды мақсат болып қала береді.

**Зерттеу мақсаты:** ауадағы органикалық ластаушы заттардың бір реттік және орташа салмақты концентрацияларын анықтаудың қолданыстағы әдістерін жетілдіре алатын қатты фазалық микроэкстракция негізінде қарапайым және дәл әдістерді әзірлеу.

**Зерттеу тапсырмалары:**

- 1) Атмосфералық ауадағы 20-дан астам ҰОҚ бір реттік концентрациясын анықтаудың қымбат емес және дәл әдісін әзірлеу;
- 2) Маусымдық тербелістерді және ҰОҚ-тың кеңістікте таралуын бағалау және олардың Алматы қаласының ауасындағы ықтимал көздерін анықтау үшін әзірленген әдістемені қолдану;
- 3) COVID-19 кезіндегі карантиндік шаралардың Алматы қаласының органикалық ластағыштармен байланысты ауа сапасына әсерін бағалау;
- 4) Ақырлы элементтерді талдауға негізделген модельді пайдалана отырып, ұшқыш органикалық қосылыстардың ОӨК анықтау үшін ҚФМЭ экстракция процесінің моделін әзірлеу;
- 5) Әзірленген модельді ҚФМЭ көмегімен өрісте ұшқыш органикалық қосылыстардың ОӨК анықтаудың дәл әдісін әзірлеу үшін пайдалануға болатынын дәлелдеу.

**Зерттеу объектілері:** қатты фазалық микроэкстракция көмегімен ауадағы ұшқыш органикалық қосылыстарды сандық анықтау әдістері.

**Зерттеу пәндері:** ауадағы ҰОҚ анықтау әдістерінің дәлдігі мен қарапайымдылығы; Алматы қаласының ауасындағы бір реттік концентрациялар мен ҰОҚтардың ОӨК.

**Зерттеу әдістері:** Мақсатқа жету және зерттеу міндеттерін шешу үшін күрделі заманауи физикалық-химиялық зерттеу әдістері қолданылды. Бұл жұмыста келесі әдістер қолданылды: ауа үлгілерін талдау үшін газ хроматография және масс-спектрометриялық (ГХ-МС) анықтаумен біріктірілген қатты фазалық микроэкстракция; гипотезаларды құрастырудың және эксперименттерді құрастырудың ғылыми әдісі.

**Зерттеудің ғылыми жаңалығы:**

1) Сынамаларды 20 мл флакондарға алу және ҚФМЭ ГХ-МС арқылы талдау негізінде 20-дан астам ҰОҚтардың бір реттік концентрацияларын сандық анықтаудың жаңа әдісі әзірленді.

2) Алматы қаласының атмосфералық ауасындағы органикалық ластаушы заттардың концентрациясының маусымдық және кеңістіктік өзгерістері алғаш рет бағаланды.

3) Алматы қаласының ауасындағы органикалық ластаушы заттардың концентрациясына COVID -19 кезінде карантиндік шаралардың әсері алғаш рет зерттелді.

4) Ақырлы элементтерді талдау бағдарламалық құралын пайдалана отырып, қорғаныш иненің ішінде орналасқан талшығы бар ҰОҚ ҚФМЭ процесі үшін үлгі әзірленді. ҰОҚтардың ӨОК анықтаудың дәлдігін жақсарту үшін балама геометриясы бар сынама алғыш ұсынылды.

5) Балама геометрия сынама алғышты және ҚФМЭ талшығын пайдалана отырып, атмосфералық ауадағы ҰОҚ орташа өлшенген концентрациясын анықтаудың жаңа әдісі әзірленді.

**Алынған нәтижелердің негізділігі мен сенімділігі:** Алынған нәтижелерді негізді және сенімді деп есептеуге болады, өйткені барлық эксперименттер бір немесе екі тәуелсіз айнымалымен жүргізілді, ал басқа айнымалылар тұрақты болды. Тәуелді айнымалылар дәлдік, қалпына келтіру, талданатын реакциялар, анықтау және мөлшерлеу шектері және қайталану мүмкіндігі сияқты әдістердің негізгі параметрлерін көрсетті. Барлық өлшеулер екі-төрт қайталауда орындалды. ҰОҚ-терді сезімтал және селективті анықтауға және бөлуге қол жеткізу үшін масс-спектрометриялық анықтаумен газ хроматографиясы қолданылды.

**Диссертацияның теориялық және практикалық маңызы:** Жұмыстың теориялық маңыздылығы ауадағы әртүрлі органикалық ластағыштарды анықтаудың қарапайым және дәл әдістерін жасауға негізделген. Сонымен қатар, қатты фазалық микроэкстракция әдісімен орташа өлшенген концентрацияларды анықтау теориясы жетілдірілді. ҚФМЭ әдісімен ӨОК анықтау дәлдігін жақсарту үшін баламалы геометриясы бар ұсынылған сынама алғыш алғаш рет пайдаланылды.

Ауадағы көптеген ұшпа органикалық қосылыстардың бір реттік және орташа өлшенген концентрацияларын анықтаудың әзірленген әдістерін қоршаған ортаны қорғау зертханалары бақылау үшін пайдалана алады. Алматы қаласының ауасындағы органикалық ластаушы заттардың шоғырлануының маусымдық және кеңістіктік өзгерістерін зерттеу нәтижелерін шешім қабылдаушы тұлғалар атмосфералық ауаның сапасын жақсарту бойынша

шараларды әзірлеу үшін пайдалана алады.

#### **Қорғаныстың негізгі нүктелері:**

1) Ауадағы 25 ұшпа органикалық қосылыстарды анықтау үшін 65-мкм полидиметилсилоксан/дивинилбензин (ПДМС/ДВБ) қапталған талшығы 85 мкм карбоксен (Кар)/ПДМС, 100 мкм ПЛМС және 50/30-мкм ДВБ/Кар/ПДМС салыстырғанда анықтау шектеулерінің (0,010-нан 7 мкг/м<sup>3</sup>-ге дейін) мен дәлдіктің (22 талданатын зат үшін <10%) жақсы үйлесімін қамтамасыз етеді.

2) 65 мкм ПДМС/ДВБ жабыны бар ҚФМЭ негізінде әзірленген әдіс зерттелетін 25 аналиттің 20-сы үшін 90-105% аралығындағы ұштық қалпына келтіруді қамтамасыз етеді.

3) Алматы қаласында зерттелген 19 ҰОҚ-тің 9-ының маусымдық ауытқуы маңызды болды ( $p < 0,01$ ) және 2020 жылы қысқы күндердегі сынамалардың концентрациялары ең жоғары болып табылды.

4) Диффузия жолының диаметрін 0,75-тен 0,34 мм-ге дейін азайту шыны қаптамада экспозицияланған Кар/ПДМС ҚФМЭ талшығының көмегімен 13 VOC-тің 9-ының TWA концентрациясын анықтаудың жақсырақ дәлдігіне қол жеткізуге мүмкіндік береді.

#### **Зерттеудің негізгі нәтижелері:**

1) 65 мкм ПДМС/ДВБ талшығы 25 ҰОҚ бір реттік концентрациясын бір мезгілде анықтау үшін анықтау шектерінің (АШ) және бұрыштың тангенстерінің салыстырмалы стандартты ауытқуларының (ССА) ең жақсы комбинациясын қамтамасыз етеді. 25 ҰОҚ үшін АШ 0,010-нан 7 мкг/м<sup>3</sup>-ке дейін ауытқиды және 25 ҰОҚ-тің 22-сі үшін ССА 10%-дан төмен болды. Метилэтилкетон, 1,2-дихлорэтан және *n*-ксилол үшін ССА сәйкесінше 25%, 20% және 15% болды.

2) Экстракция, десорбция және сақтау уақытының талданатын заттардың реакциясына әсері зерттелді. Алынған нәтижелерге сәйкес экстракция уақыты 10 мин және десорбция уақыты 1 мин оңтайлы болып таңдалды. Әзірленген әдістің ең жоғары дәлдігіне қол жеткізу үшін үлгілерді іріктеуден кейінгі алғашқы 8 сағат ішінде талдау керек.

3) Метиленхлоридті, 3-пиколинді және *n*-гексадеканды қоспағанда, барлық анадиттер үшін 90-105% дәлдікті қамтамасыз етеді. Жасалған әдіс бойынша Алматы қаласының атмосфералық ауасына мониторинг жүргізілді. 2019 жылғы 30 наурызда, 2 және 4 сәуірде метилэтилкетон мен 1,2-дихлорэтан қоспағанда, 25 ҰОҚ-тің 23-інің орташа концентрациясы сәйкесінше 0,2 – 83, 0,1 – 70 және 0,1 – 74 мкг/м<sup>3</sup> аралығында болды.

4) 25 ҰОҚ бір реттік концентрациясын бір мезгілде анықтаудың әзірленген әдісі алғаш рет 2020 жылы Алматы қаласының ауасындағы ҰОҚ орташа мөлшерінің маусымдық өзгерістерді және кеңістікте таралуын зерттеу үшін қолданылды. Қысқы сынама алу күндері максималды концентрациясы бар 19 ҰОҚ-тың 9-ында елеулі маусымдық өзгерістер байқалды. Бұл көмірді жағу кезіндегі шығарындылардың жоғарылауымен, қоршаған орта жағдайларымен және қаланың географиялық орналасуымен байланысты болуы мүмкін. ҰОҚ орташа мөлшері қаңтар, сәуір, сәуір-мамыр, шілде және қазан айларында сынама алу күндері сәйкесінше 233 – 420, 231 – 37, 48 – 151, 46 – 133 және 72 – 393 мкг/м<sup>3</sup> құрады. ҰОҚ-тың кеңістікте таралуы барлық зерттелген маусымдарда

бірдей болды, концентрациясы оңтүстікте азырақ және ЖЭС орналасқан Алматының солтүстігінде жоғарырақ болды.

5) Жылыту және жылы кезеңдерін салыстыру және бензол, толуол, этилбензол және ксилолдар (БТЭК) қарым-қатынасын талдау Алматы қаласының атмосфералық ауасының ластануы екі негізгі көзі бар күрделі сипатта екенін көрсетті: биомасса/биоотын/көмірді жағу және автокөлік шығарындылары. Алматыда жылыту маусымында ауаның ластануында қатты отынның жануы басты көз болып табылды, әсіресе жылу электр станцияларында және жеке үйлерде көмір жағу. Сонымен қатар, сынамаларды іріктеу орындарына негізінен алыстағы көздерден келетін ауа массалары әсер ететіні анықталды.

6) COVID -19 кезінде карантиндік шектеулердің (жол қозғалысын тоқтату) Алматы қаласының ауасының сапасына әсері карантиндік кезеңдегі БТЭК концентрациясын өткен жылдардағы (2015-2019 жж.) ұқсас кезеңдермен салыстыру арқылы зерттелді. Бұл салыстыру метеорологиялық параметрлердің әсерін жоққа шығаруға мүмкіндік берді. Бензол мен толуолдың орташа концентрациясы карантин кезеңінде сәйкесінше 3 және 2 есе жоғары болды, бұл осы қосылыстардың көздері карантин кезінде белсенді болғанын және жылу электр станцияларында және үй шаруашылықтарында көмір жағумен байланысты болуы мүмкін екенін көрсетеді. Этилбензол мен *o*-ксилолдың орташа концентрациясы 2020 жылы 2015-2019 жылдардағы сынама алу кезеңіндегіден сәйкесінше 4 және 2,7 есе төмен болды.

7) Ақырлы элементтерді талдау моделі (COMSOL Multiphysics бағдарламалық құралын пайдаланып) арқылы ОӨК өлшеу қалқан инесінің ішіндегі ҚФМЭ талшығымен ауа сынамасын модельдеу оңтайландыру эксперименттерінің әдісті әзірлеудің уақыты және/немесе құнын азайтады, белгісіздікті азайтады және бөліп алу (экстракциялау) процесстерін жақсырақ түсінуге көмектеседі.

8) Баламалы геометриясы бар әзірленген сынама алғыш ГХ үшін ҚФМЭ лайнерімен салыстырғанда атмосфералық ауадағы ҰОҚтардың ОӨК анықтау дәлдігін арттыруға мүмкіндік береді. Баламалы геометриялық сынама алғышқа және 85 мкм Кар/ПДМС талшығына негізделген әзірленген әдіс зерттелген 12 ҰОҚ-тың 9-ы үшін  $Z = 67$  мм-де үлкен дәлдікті қамтамасыз етеді. Динамикалық режимде әзірленген әдіс 1,2-дихлорэтан мен нафталинді қоспағанда, сорбциялық түтіктерге негізделген әдіспен ұқсастығын көрсетті.

**Диссертацияның ғылыми және мемлекеттік бағдарламалармен байланысы:** Бұл ғылыми-зерттеу жұмысы Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігінің Ғылым комитеті қаржыландыратын жобалар аясында жүзеге асырылды: грант №АР05133158 «Үнемді «жасыл» экологиялық мониторинг үшін аналитикалық әдістерді, материалдар мен жабдықтарды шығару» (2018-2020 ж.ж.) және №АР09058606 гранты «Алматы қаласының атмосфералық ауасын мониторинг мақсатында органикалық ластанулардың орташа өлшенген концентрациясын анықтау әдісін дамыту» (2021-2023 ж.ж.).

**Автордың зерттеу жұмысына қосқан үлесі** диссертация тақырыбы бойынша әдебиеттерге шолу жасаудан, ғылыми сұрақтар мен гипотезаларды

құрастырудан, эксперименттерді жоспарлау мен жүргізуден, алынған мәліметтерді статистикалық бағалаудан және қорытынды нәтижелер бойынша есептер мен мақалалар жазудан тұрады.

**Жарияланымдар:** Бұл зерттеу жұмысының негізгі нәтижелері ғылыми мақалаларда жарияланды, соның ішінде:

– Web of Science және/немесе Scopus деректер базасында индекстелген импакт-факторлары 3.11, 10.754, 3.344 және 4.927 халықаралық журналдарда жарияланған 4 мақалада;

– Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігі Білім және ғылым саласындағы бақылау комитеті ұсынған журналда жарияланған 1 мақала;

– өнертабыстарға 2 патентте;

– халықаралық конференциялар мен конгрестерде 2 материалда және тезистерде, соның ішінде халықаралық конференцияда 1 тезис (Америка Құрама Штаттары (АҚШ)).

**Диссертация құрылымы:** Диссертация 110 бетте ұсынылды және 25 кестеден, 42 суреттен және 163 библиографиялық сілтемеден тұрады. Диссертация кіріспеден, алты тараудан, қорытындыдан, пайдаланылған әдебиеттер тізімінен және қосымшадан тұрады.