АННОТАЦИЯ

диссертации на соискание степени доктора философии (PhD)
по образовательной программе «8D05301 – Химия»
Құрманбаевой Толқын Серікбайқызы

«Разработка точных методик газохроматографического определения летучих органических соединений в объектах окружающей среды на месте отбора с использованием твердофазной микроэкстракции»

Актуальность темы исследования.

Экологический мониторинг и изучение загрязнения токсичными органическими соединениями имеют решающее значение для принятия обоснованных решений, направленных на снижение рисков для здоровья и содействие устойчивому развитию общества. В повседневной практике мониторинг обычно включает отбор образцов окружающей среды, их транспортировку в лабораторию и анализ с помощью газовой (ГХ) или жидкостной хроматографии. Несмотря на развитие аналитического оборудования, весь процесс по-прежнему остается трудо- и времязатратным. В аварийных ситуациях, связанных с загрязнением высокотоксичными соединениями, например, при падении ракеты-носителя, сопровождающемся поступлением значительных количеств токсичного ракетного топлива в окружающую среду, особенно важно быстро принимать обоснованные решения. Однако, до получения первых результатов может пройти несколько дней, так как оснащенные аналитические лаборатории расположены вдали от места отбора образцов. Такие задержки снижают эффективность мер реагирования и могут помешать своевременному снижению рисков для окружающей среды и здоровья населения.

Для экстракции и анализа органических загрязнителей применяется несколько подходов, в том числе - экстракция растворителем, статический и динамический парофазный анализ, твердофазная экстракция и твердофазная микроэкстракция (ТФМЭ). ТФМЭ является одним из наиболее перспективных подходов для анализа на месте отбора проб окружающей среды с использованием ГХ, поскольку метод достаточно прост, не требует применения органических растворителей и объединяет отбор и подготовку проб в один этап. Метод ТФМЭ основан на прямой или парофазной экстракции аналитов из образца с помощью небольшого полимерного покрытия с последующей десорбцией. Большинство портативных газовых хроматографов обеспечивает быструю термическую десорбцию аналитов в устройстве для ввода проб.

Несмотря на преимущества ТФМЭ, лишь немногие методы на основе ТФМЭ применяются для измерений на месте отбора проб окружающей среды. Большинство доступных методов на основе ТФМЭ нельзя использовать в полевых условиях без дополнительной оптимизации, поскольку портативные газовые хроматографы обычно обеспечивают более низкую эффективность разделения аналитов и более высокие пределы обнаружения по сравнению со стационарными. Методики анализа на месте отбора проб должны быть экспрессными и простыми в реализации, поскольку проведение измерений в полевых условиях связано с ограничениями по времени, ресурсам и доступности оборудования.

Цель исследования: разработать и протестировать простые и точные методики определения бензола, толуола, этилбензола и *м*-/*п*-/*о*-ксилолов (БТЭК) в атмосферном воздухе, а также восьми основных продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина (ПТ НДМГ) в пробах воды и почвы на месте отбора с использованием ТФМЭ и портативного газового хроматографа SRI 8610C.

Для достижения цели исследования были поставлены следующие задачи:

Задача 1. Разработка методики определения БТЭК в воздухе на месте отбора проб с использованием ТФМЭ и газовой хроматографии с фотоионизационным детектированием (ГХ-ФИД).

Задача 2. Разработка методики определения ПТ НДМГ в воде на месте отбора проб с использованием вакуумной парофазной твердофазной микроэкстракции (Вак-ПТФМЭ) и газовой хроматографии с азотно-фосфорным детектированием (ГХ-АФД).

Задача 3. Разработка методики определения ПТ НДМГ в почве на месте отбора проб с использованием Вак-ПТФМЭ-ГХ-АФД.

Объекты исследования: методики газохроматографического определения БТЭК в воздухе и ПТ НДМГ (пиразин, 1-метил-1*H*-пиразол, *N*-нитрозодиметиламин, *N*,*N*-диметилформамид, 1-метил-1*H*-1,2,4-триазол, *N*-метилформамид, 1*H*-пиразол и 3-метил-1*H*-пиразол) в образцах воды и почвы на месте отбора проб.

Предмет исследования: оптимизация отбора проб, процедур ТФМЭ/Вак-ПТФМЭ и параметров десорбции для определения БТЭК и ПТ НДМГ в воздухе, воде и почве на месте отбора проб с использованием портативного газового хроматографа SRI 8610C с фотоионизационным или азотно-фосфорным детектором с целью достижения приемлемой правильности (ожидаемая кажущаяся степень обнаружения 70-130 %) и повторяемости.

Методы исследования:

Научный метод применялся для выявления пробелов в знаниях, формулирования исследовательских вопросов и гипотез, а также для планирования экспериментов по проверке гипотез. Для измерения аналитических сигналов при разработке и оптимизации методов использовали портативный газовый хроматограф SRI 8610C с фотоионизационным и азотно-фосфорным детекторами. В качестве метода отбора проб и пробоподготовки была выбрана твердофазная микроэкстракция, поскольку она сочетает низкую стоимость анализа и высокий коэффициент концентрирования. Для минимизации матричных эффектов при ТФМЭ использовали методы калибровки методом добавок и внешнего стандарта. Кинетику экстракции этилбензола и ксилолов из проб воздуха моделировали методом конечных элементов в программе COMSOL Multiphysics®.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Для определения БТЭК (бензол, толуол, этилбензол, *м*-/*п*-/*о*-ксилолы) в атмосферном воздухе на месте отбора методом твердофазной микроэкстракции в герметичной стеклянной колбе объемом 250 мл, покрытой алюминиевой фольгой, с использованием волокна состава Карбоксен/полидиметилсилоксан с толщиной покрытия 85 мкм при 40 °C в течение 15 мин и портативного газового хроматографа SRI 8610C с фотоионизационным детектором необходимо не менее четырех анализов (три пробы – без добавки аналитов и одна – с добавкой аналитов).
2. Матричный эффект при вакуумной парофазной твердофазной микроэкстракции семи продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина (пиразин, 1-метил-1*H*-пиразол, *N*-нитрозодиметиламин, 1-метил-1*H*-1,2,4-триазол, *N*-метилформамид, 1*H*-пиразол и 3-метил-1*H*-пиразол) из образцов воды и водных экстрактов из почвы объемом 5 мл в виалах объемом 20 мл с добавлением 1,75 г NaCl покрытием Карбоксен/полидиметилсилоксан толщиной 85 мкм при 50 °C в течение 30 мин при перемешивании является несущественным.
3. Предварительная экстракция восьми продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина (пиразин, 1-метил-1*H*-пиразол, *N*-нитрозодиметиламин, *N*,*N*-диметилформамид, 1-метил-1*H*-1,2,4-триазол, *N*-метилформамид, 1*H*-пиразол и 3-метил-1*H*-пиразол) из почвы дистиллированной водой перед вакуумной парофазной твердофазной микроэкстракцией обеспечивает меньший матричный эффект по сравнению с 1 М NaOH и 1 М HCl.

Основные результаты исследования:

1. Разработана методика газохроматографического определения БТЭК в атмосферном воздухе на месте отбора, обеспечивающая точное количественное определение и низкие пределы обнаружения для бензола, толуола, этилбензола, *м*-/*п*-ксилола и *о*-ксилола, составившие соответственно 0,07; 0,3; 2; 0,8 и 2 мкг/м³. В г. Талгар концентрации бензола, определенные с использованием разработанной методики, находились в диапазоне 6,8-18,3 мкг/м³, толуола – 5,4-23 мкг/м³. Концентрации бензола и толуола, определенные 18 февраля и

9 марта, были заметно ниже концентраций, ранее определенных в атмосферном воздухе Алматы и его пригородов.

2. Описанная в научной литературе методика газохроматографического определения ПТ НДМГ в воде на основе Вак-ПТФМЭ и газовой хроматографии-масс-спектрометрии (ГХ-МС) была адаптирована для портативного газового хроматографа с азотно-фосфорным детектором. Установлено, что калибровка методом внешнего стандарта с использованием стандартных растворов аналитов в дистиллированной воде может быть использована для точного количественного определения семи исследуемых ПТ НДМГ (пиразин, 1-метил-1*H*-пиразол, *N*-нитрозодиметиламин, 1-метил-1*H*-1,2,4-триазол, *N*-метилформамид, 1*H*-пиразол и 3-метил-1*H*-пиразол) в водных образцах, обеспечивая кажущиеся степени обнаружения добавок 73,3-90,0 % для различных типов воды. Наименьшие пределы обнаружения были получены для 1-МПА (0,2 мкг/л) и пиразина (0,5 мкг/л), а наибольшие – для МФА (40 мкг/л) и ДМФ (17 мкг/л).

3. Разработана методика газохроматографического определения ПТ НДМГ в почве на месте отбора проб на основе Вак-ПТФМЭ-ГХ-АФД. Вак-ПТФМЭ аналитов из водных экстрактов продемонстрировала меньшую вариабельность эффективности экстракции аналитов и матричного эффекта по сравнению с экстрактами, полученными с использованием 1 М HCl и 1 М NaOH. Разработанная методика была успешно применена для исследования загрязнения ПТ НДМГ на трех местах падения первых ступеней ракет-носителей «Протон-М» в Улытауской области (Казахстан). До проведения количественного анализа выполняли скрининг ПТ НДМГ в почвах с использованием Вак-ПТФМЭ непосредственно из почв без предварительной водной экстракции для выявления загрязненных образцов. Количественное определение проводили методом матрично-согласованной калибровки по внешнему стандарту с использованием незагрязненной почвы, отобранной на том же месте падения. Пределы обнаружения, определенные на местах отбора проб почвы, составили 3-60 мкг/кг. Концентрации аналитов составили 6,9-150 мкг/кг на глубине 50 см и 9,2-139 мкг/кг (за исключением МТА и МФА) на глубине 100 см. Наибольшая концентрация (8500 мкг/кг) была установлена для МТА, который является известным маркером загрязнения почвы НДМГ. Внутридневная (2,9-14 %) и междневная (3,9-25 %) вариабельность методики на основе ГХ-АФД свидетельствует о приемлемой прецизионности для количественного анализа на месте отбора проб.

Научная новизна исследования заключается в получении новых знаний о применении ТФМЭ для определения ЛОС в воздухе, воде и почве на месте их отбора. Впервые для более точного определения ЛОС в объектах окружающей среды на месте отбора проб с использованием ТФМЭ использованы матрично-согласованная калибровка по внешнему стандарту и калибровка методом добавок. В данном исследовании впервые изучено применение Вак-ПТФМЭ для анализа проб на местах их отбора. Впервые в Казахстане проведены газохроматографические анализы ЛОС в образцах объектов окружающей среды на местах их отбора.

Теоретическая и практическая значимость диссертации.

Работа расширяет представления о количественном газохроматографическом анализе на месте отбора проб окружающей среды с использованием ТФМЭ как метода отбора и пробоподготовки, а также о ключевых ограничениях таких измерений, включая снижение чувствительности, дефицит времени и повышенные затраты других ресурсов в полевых условиях. Показано, что надлежащая оптимизация методики, применение простых, быстрых и надежных подходов к калибровке, а также меры контроля качества имеют большое значение для успешных измерений в полевых условиях с использованием ТФМЭ. Вакуумная парофазная твердофазная микроэкстракция была успешно реализована в полевых условиях для ускорения экстракции и снижения пределов обнаружения. Для этого требовалось лишь доставить на место отбора недорогой вакуумный насос.

На основе ТФМЭ в сочетании с портативным газовым хроматографом SRI 8610C разработаны и предложены простые и точные методики определения БТЭК в атмосферном

воздухе и основных ПТ НДМГ в образцах воды и почвы на месте отбора проб. Разработанные методики имеют практическую ценность для быстрого, недорогого и достаточно точного определения летучих органических соединений в объектах окружающей среды на месте отбора проб. Методика определения БТЭК может быть рекомендована для мониторинга атмосферного воздуха, особенно на удаленных участках, где длительная транспортировка и хранение проб могут приводить к потерям аналитов и снижению точности результатов. Методики на основе Вак-ПТФМЭ-ГХ-АФД могут быть рекомендованы для быстрого и точного определения ПТ НДМГ в воде и почве, загрязненных ракетным топливом, и/или в водных объектах вблизи разливов топлива, особенно после крупных аварий на месте отбора проб воды и почвы. Этап скрининга, включающий прямой анализ почвенных проб без предварительной водной экстракции, позволяет быстрее выявлять загрязненные участки и способствует отбору образцов для последующего количественного определения.

При оценке возможного применения разработанной методики важно учитывать, что анализы на месте отбора проб окружающей среды являются более сложными и дорогостоящими. Из-за отсутствия в настоящее время портативных автосамплеров в полевых условиях может быть проанализировано лишь ограниченное количество проб. Хотя разработанные методики обладают преимуществом быстрого выездного анализа, по ряду характеристик, таких как пределы обнаружения и воспроизводимость, она уступает традиционным лабораторным подходам, что частично связано с меньшей чувствительностью и стабильностью портативного газового хроматографа. В будущем для повышения селективности снижения пределов обнаружения и ускорения разделения могут быть внедрены коммерческие портативные газовые хроматографы с масс-спектрометрическими детекторами (ГХ-МС).

Разработанные методики сокращают время анализа, исключают потери, связанные с транспортировкой проб, уменьшают эксплуатационные затраты и обеспечивают быстрое принятие решений при экологическом мониторинге и реагировании на чрезвычайные ситуации. Полученные результаты непосредственно применимы для оперативного экологического контроля в удаленных регионах и способствуют модернизации выездных аналитических методологий.

Достоверность и надежность результатов и полученных данных подтверждены использованием селективных, точных и современных методик анализа, а также научного метода. Для обеспечения воспроизводимости и надежности все эксперименты проводились в нескольких параллелях.

Соответствие диссертации приоритетным направлениям развития науки и государственным программам.

Исследование выполнено в рамках проекта, финансируемого Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан, «Разработка точных методик газохроматографического определения летучих органических соединений в объектах окружающей среды на месте отбора с использованием твердофазной микроэкстракции» (AP14871374, 2022-2024 гг.) по приоритетному направлению развития науки «Рациональное использование водных ресурсов, животного и растительного мира, экология».

Публикации (с описанием личного вклада соискателя PhD в подготовку каждой статьи):

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. (Вклад: Написание первоначального варианта рукописи, Визуализация, Методология, Исследование, Формальный анализ, Концептуализация).

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. (Вклад: Написание первоначального варианта рукописи, Визуализация, Методология, Проведение исследования, Формальный анализ, Концептуализация).

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. (Вклад: Написание первоначального варианта рукописи, Визуализация, Методология, Проведение исследования, Формальный анализ, Концептуализация).