Бакайкина Надежда Викторовнаның
"8D05301 – Химия" білім беру бағдарламасы бойынша философия докторы (PhD) ғылыми дәрежесін алу үшін дайындалған
«Қатты фазалы микроэкстракцияны қолдана отырып, топырақ пен судағы асимметриялық диметилгидразиннің трансформация өнімдерін анықтау» тақырыбындағы диссертациясына

АҢДАТПА

Зерттеу тақырыбының өзектілігі. Қоршаған ортаның асимметриялық диметилгидразин (АДМГ) негізіндегі уыттылығы жоғары зымыран отынымен және оның трансформациялану өнімдерімен ластануы ұшыру алаңдарына жақын орналасқан аумақтардың тұрғындары мен экологиялық жүйесіне және «Протон», «Днепр», «Циклон» сияқты ауыр зымыран тасығыштардың бөлек бөліктерінің құлауына қауіп төндіреді. Тотықтырғыштармен өзара іс-қимыл жасай отырып, АДМГ 200-ден астам метаболиттердің пайда болуымен өзгереді, олардың бір бөлігі уытты және/немесе канцерогенді қосылыстар болып табылады. Адамдардың қауіпсіздігін қамтамасыз ету үшін зымыран-ғарыш қызметінің теріс әсер ету қаупін азайту үшін қоршаған орта объектілерінің экологиялық жай-күйіне мониторинг жүргізу талап етіледі.

Топырақтағы АДМГ трансформациясының негізгі өнімдерін бір уақытта анықтаудың қолжетімді әдістері еріткішпен экстракцияға негізделген, содан кейін сығындыларды газ хроматографиясы (ГХ) немесе масс-спектрометриямен (МС), тандемдік масс-спектрометриямен (МС/МС) немесе электрохимиялық анықтау арқылы сұйық хроматографиямен талдайды. Бұл әдістер анықтаудың төмен шектерін және жеткілікті дәлдікті қамтамасыз етеді, бірақ күрделі, уақытты қажет етеді және қымбат үлгіні дайындауды талап етеді.

Парофазалық қатты фазалық микроэкстракция (ПҚФМЭ)- улы органикалық еріткіштерді қолданбай, су мен топырақ үлгілерінен талданатын заттарды алудың қарапайым және тиімді әдісі болып табылады. Алайда, құрамы жағынан күрделі АДМГ үлгілердегі және басқа да ұқсас талдаулардың трансформация өнімдерін айқындау әртүрлі құрамдағы үлгілерден талдамаларды экстракциялаудың әртүрлі тиімділігінен туындаған матрицалық әсермен шектеледі. Матрицалық әсер көп мәрте ҚФМЭ, ішкі стандартты және қоспалар әдісін пайдалана отырып, экстракцияның және/немесе бақылаудың тиімділігін арттыру есебінен барынша азайтылуы мүмкін.

Диссертациялық жұмыстың мақсаты парофазалық қатты фазалық микроэкстракцияны (ПҚФМЭ) пайдалана отырып, топырақта және суда АДМГ-ның негізгі түрлендіру өнімдерін сандық және жартылай сандық анықтаудың қарапайым, жеңіл автоматтандырылатын және «жасыл» әдістемелерін әзірлеу болып табылады.

Қойылған мақсатқа жету үшін келесі **зерттеу міндеттері тұжырымдалды:**

1) ПҚФМЭ пайдалану арқылы топырақ үлгілерінде АДМГ түрлендіру өнімдерін анықтау дұрыстығына матрицаның әсерін зерттеу.

2) ПҚФМЭ параметрлерінің топырақ үлгілерінде АДМГ трансформациясының үш негізгі өнімін – *N*-нитрозодиметиламин (НДМА), *N,N*-диметилформамид (ДМФА) және 1-метил-*1H*-1,2,4-триазол (МТА) ішкі стандартты триазолды (МТА-*d3*) қолдану арқылы бір мезгілде анықтау дәлдігіне әсерін зерттеу.

3) ПҚФМЭ көмегімен алынған АДМГ трансформация өнімдері мен ішкі стандарт реакцияларының арақатынасы және олардың зымыран тасығыштардың бөлінген бөліктерінің құлау орындарынан алынған топырақ үлгілерінің концентрациялары арасындағы корреляцияны құру.

4) ГХ-МС және ГХ-МС/МС пайдалана отырып, топырақтан алынған су және су сығындылары үлгілерінде АДМГ түрлендіру өнімдерін анықтау әдістемесін әзірлеу және сынақтан өткізу.

5) ПҚФМЭ-ГХ-МС/МС пайдалана отырып, топырақ үлгілерінде АДМГ түрлендіру өнімдерін анықтау әдістемесін әзірлеу және сынақтан өткізу.

Зерттеу нысаны қатты фазалық микроэкстракцияны қолдану арқылы топырақ пен су үлгілеріндегі АДМГ трансформация өнімдерін анықтау болды.

Зерттеудің мақсаты қолайлы дәлдікке (сандық талдау үшін 70-130%, жартылай сандық талдау үшін 30-300% диапазонында байқалған қалпына келтіру) және қайталанымдылыққа қол жеткізу үшін экстракция және калибрлеу параметрлерін оңтайландыру болды.

Зерттеу әдістері. Зерттеу ғылыми әдісті пайдалана отырып жүргізілді: эксперименттік тексеруден өткен соң гипотезалар тұжырымдалды. Әдістемелерді әзірлеу үшін талдаудың селективті және сезімтал хроматомасс-спектрометриялық әдістері: масс-спектрометриялық детекторы бар газдық хроматография (ГХ-МС) және тандемдік масс-спектрометриялық детекторы бар газдық хроматография (ГХ-МС/МС) таңдалды. Сынамаларды талдауға дайындау үшін экстракция, шоғырландыру және тазарту кезеңдерін біріктіретін, сондай-ақ қоршаған орта объектілерін талдаудың төмен құнын қамтамасыз етуге қабілетті парофазалық қатты фазалық микроэкстракция (ПҚФМЭ) таңдалды.

Тәжірибелер барысында алынған нәтижелердің **дұрыстығы мен сенімділігін** қамтамасыз ету үшін бір немесе екі тәуелсіз айнымалылар пайдаланылды, ал қалған маңызды параметрлер тұрақты болды. Тәжірибелер орташа мәндер мен стандартты ауытқуларды одан әрі есептеумен екі немесе үш параллельде орындалды.

Қорғауға ұсынылатын негізгі ережелер:

1) Ішкі стандарт МТА-*d3* матрицалық әсерді бақылауды және органикалық көміртегі мөлшері <1% бар құмды және сазды топырақтар тиісінше 91-117, 85-123 және 64-132% диапазонында болып, НДМА, ДМФА және МТА дәл анықтауды 85 мкм Карбоксен/полидиметилсилоксан (Кар/ПДМС) қапталған ПҚФМЭ көмегімен 60°C температурада 15 минут бойы қамтамасыз етіледі.

2) Еріткіш экстракциясын пайдалана отырып талданған топырақтың ластанған үлгілерін ПҚФМЭ-ГХ-МС әдісімен топырақтағы АДМГ трансформациясы өнімдерін жартылай сандық айқындау үшін белгілі концентрациялы калибрлеу үлгілері ретінде пайдалану бір мезгілде ДМААН, НДМА, МТА, ДМТА концентрацияларын

айқындауға мүмкіндік береді, сондай-ақ 52-267% дұрыстығымен және 1-10 мг/кг шоғырланудың төменгі шекарасымен ішкі стандарт ретінде МТА-*d3* пайдаланылады.

3) Қоспалар әдісі мен ішкі стандарт әдісін біріктіру ПҚФМЭ көмегімен құмды және сазды топырақта НДМА, ДМФА, метилформамид, формамид, 3-метилпиридин, 1-метил-*1H*-имидазол және 3-метил-*1H*-пиразолды анықтаудың дұрыстығын арттырады, ал қалған трансформация өнімдері үшін қоспалар әдісі жақсырақ дұрыстықты қамтамасыз етеді.

4) Судан АДМГ трансформациясының негізгі ұшатын және жартылай ұшатын ПҚФМЭ-нің 9 өнімдерінің оңтайлы параметрлері (НДМА, ДМФА, МТА, пиразин, пиридин, 1-формил-2,2-диметилгидразин, 1-метил-1*H*-имидазол, 1-метил-*1H*-пиразол, *1H*-пиразол) 85 мкм Кар/ПДМС судан, төмен салыстырмалы стандартты ауытқулармен жоғары қарқындылықтың ең жоғары жақсы үйлесімін қамтамасыз етеді: үлгі температурасы 50°С, экстракция уақыты 60 мин.

Зерттеудің негізгі нәтижелері:

1) ПҚФМЭ-ГХ-МС әдісімен органикалық көміртегі мөлшері < 1% құмды және сазды топырақтарда МТА, ДМФА және НДМА бір мезгілде анықтау әдісі әзірленді. Ішкі стандарт ретінде МТА-*d3* пайдалану МТА-дан басқа ДМФА және НДМА анықтауға мүмкіндік беретіні көрсетілді. Құмды және сазды топырақтың үлгілері үшін МТА өндірудің жоғары дәрежесін бақылауға болатынын айқындап қана қоймай, 85 мкм Қар/ПДМС жабындысын пайдалана отырып, 60°С кезінде ПҚФМЭ-ні 15 минут бойы пайдаланған кезде тиісінше 91-117, 85-123 және 64-132% құрады. Топырақтағы МТА, ДМФА және НДМА табудың қол жеткізілген шектері оңтайландырылған параметрлер кезінде тиісінше 14, 12 және 1 мкг/кг құрайды. Әзірленген әдістеме өзіндік құны бойынша шұғыл және арзан талдаулар жүргізуге мүмкіндік береді.

2) ПҚФМЭ-ГХ-МС көмегімен табылған диметиламиноацетонитрил, НДМА, ДМФА, МТА, 1,3-диметил-1*H*-1,2,4-триазол (ДМТА) және 1-формил-2,2-диметилгидразин (ФДМГ) МТА-*d3*-ке реакциялық қатынасы сынаманың әр түрлі концентрациялары мен ылғалдылығы әдісімен табылған әртүрлі табиғат пен ылғалдылық топырақ сынамаларындағы аналитикалық концентрациялармен корреляцияланады. ПҚФМЭ уақыты мен температурасы НДМА, ДМФА, МТА, ДМТА және ФДМГ үшін корреляциялық түзулердің сапасына әсер етпейді. Артық суды қолдану деректердің таралуын арттырады, бірақ 1-метил-*1H*-пиразол мен 1,5-диметил-*1H*-пиразолды алу кезінде матрицалық әсердің азайғанын бақылауға мүмкіндік береді. Стандарттар қол жетімді емес тұрақсыз трансформация өнімдері мен қосылыстарды жартылай сандық бағалау үшін әзірленген тәсілді ұсынуға болады; дегенмен, ПҚФМЭ және еріткіш экстракциясы барлық аналитиктерді сандық анықтау үшін оңтайландырылуы керек.

3) АДМГ трансформациясының негізгі 24 өнімін (газ-реагент метан, газ-реагент қысымы 250 кПа, ион көзінің температурасы 150°С, электрон энергиясы 30 эВ) кейіннен тандемдік масс-спектрометриялық анықтау үшін молекулаларды химиялық иондаудың оңтайландырылған параметрлері 1,1-48,6 пг диапазонында анықтаудың аспаптық шегіне жетуге мүмкіндік береді (электрондардың иондану кезіндегі анықтау шегінің стандартты энергиясы 70 эВ-0,1-268 пг). Топыраққа $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ қоспасын қосу АДМГ трансформациясының негізгі өнімдерін алу қарқындылығының артуына

айтарлықтай әсер еткен жоқ. Үлгілерге артық суды енгізу талдаушылардың жауаптарына теріс әсер етті. АДМГ трансформациясының зерттелген өнімдерінің стандарттарын енгізгеннен кейін топырақ үлгілерін теңестірудің оңтайлы минималды уақыты-40°С-та 5 сағатты құрады. Қоспалар әдісін ішкі стандарт әдісімен (МТА-*d3* пайдалана отырып) ұштастыру НДМА, ДМФА, *N*-метилформамид, формамид, 3-метил-*1H*-пиразол және *1H*-пиразол үшін анағұрлым жоғары дәлме-дәл және дұрыс анықтауға қол жеткізуге мүмкіндік берді. ФДМГ, 3,5-диметилпиразолды, 2-этил-*1H*-имидазолды, *1H*-имидазолды, *1H*-1,2,4-триазолды, пиразиндерді және пиридиндерді анықтау үшін қоспалар әдісімен калибрлеу көбінесе жарамды әдіс болып саналды. Дегенмен, ұсынылған тәсіл екі әдісті де бір уақытта пайдалануға мүмкіндік береді.

4) ПҚФМЭ-ГХ-МС пайдалана отырып, су үлгілерінде АДМГ негізінде зымыран отынын трансформациялаудың негізгі өнімдерін сезімтал айқындаудың қарапайым және автоматтандырылған әдістемесі әзірленді. Бұл тәсілдің ең жоғары дәлдікке қол жеткізуі 50°С температурасы кезінде және уақыт экстракциясының 60 мин құрауында жатыр. Пиразинді, 1-метил-*1H*-пиразолды, НДМА, ДМФА, МТА және 1-метил-*1H*-имидазолды анықтау дұрыстығы су үлгілерінде 75-125% диапазонында өзгерді. Талдаушылардың деректерін табу шегі мкг/л төмен деңгейде болады.

Ғылыми жаңалық. Алғаш рет үлгінің үстіндегі газ фазасынан ПҚФМЭ пайдалана отырып, күрделі матрицаларды талдау әдістемелерінің дұрыстығын төмендететін матрицалық әсер проблемасы егжей-тегжейлі зерттелді. Алғаш рет әртүрлі үлгілерден экстракциялық жабуға неғұрлым төмен ұқсастығы бар полярлық қосылыстарды экстракциялау тиімділігі екі тәртіпке дейінгі шамаға ерекшеленуі мүмкін екендігі көрсетілді. МТА-*d3* ішкі стандарт ретінде пайдалана отырып, АДМГ трансформациясының негізгі өнімдерін айқындаудың дұрыстығын қамтамасыз ету үшін матрицалық әсерді бақылау мүмкіндігі көрсетілген. ГХ-МС және ГХ-МС/МС-мен үйлесімде ПҚФМЭ негізінде топырақ пен су түріндегі АДМГ трансформациясының негізгі өнімдерін айқындаудың жаңа әдістемелері әзірленді, олар белгілі әдістермен салыстырғанда салыстырмалы анықтау шектерімен талдаудың төмен құнын қамтамасыз етеді.

Диссертацияның теориялық және практикалық маңыздылығы.

Зерттеу барысында матрицалық әсер мәселесі және оның ПҚФМЭ негізделген әдістемелердің дұрыстығына әсері егжей-тегжейлі зерттелді. Экстракциялық жамылғыға ұқсастығы аз полярлық қосылыстар үшін экстракция тиімділігінің вариабельділігі теориялық тұрғыдан екі ретке жетуі мүмкін екендігі көрсетілді. Экстракция тиімділігіне әсер ететін көптеген факторлар мен физика-химиялық қасиеттерге байланысты ПҚФМЭ көмегімен сандық анықтау үшін қолайлы ішкі стандартты таңдау өте күрделі міндет екендігі көрсетілді.

Жаңа әзірленген әдістемелер Қазақстандағы, Ресейдегі, АҚШ-тағы, Қытайдағы және АДМГ пайдаланатын басқа елдердегі зымыран-ғарыш қызметінің мониторингінде қолдану үшін ұсынылуы мүмкін. Әзірленген әдістемелер «Протон-М» зымыран тасығышының апаттық құлаған орнынан топырақ үлгілерін және Байқоңыр (Қазақстан) ғарыш айлағына зымыран отынын тасымалдау жолында орналасқан теміржол станциясынан іріктеп алынған қарды талдау үшін табысты қолданылды.

Тақырыптың ғылыми зерттеу жұмыстарының жоспарымен және әртүрлі Мемлекеттік бағдарламалармен байланысы. Жұмыс Қазақстан Республикасы Білім және Ғылым министрлігі Ғылым комитетінің "Топырақтағы органикалық токсиканттарды анықтаудың "жасыл" әдістемелерін әзірлеу және енгізу" (3661/ГФ4, 2015-2017 жж.), "экономикалық тиімді "жасыл" экологиялық мониторинг үшін талдау әдістемелерін, материалдар мен жабдықтарды әзірлеу" (AP05133158, 2018-2020 жж.) жобалары шеңберінде орындалды.

Жұмысты апробациялау. Жұмыстың нәтижелері "Pacifichem-2015" (АҚШ, 2015 ж.) және "аналитикалық хроматография және капиллярлық электрофорез" (Краснодар, Ресей, 2017 ж.) екі халықаралық конференцияларында баяндамалар түрінде ұсынылған.

Жарияланымдар. Жұмыс нәтижелері бойынша мыналар жарияланды:

- 1,4, 4,9 және 8,4 импакт-факторлары бар Web of Science базасында (Science Citation Index Expanded көрсеткіші) және CiteScore 47, 89 және 96 бойынша пайыздары бар Scopus базасында индекстелетін халықаралық журналдарда екі мақала мен бір шолу.

Докторанттың әрбір жарияланымды дайындауға қосқан үлесінің сипаттамасы:

1) Bakaikina N.V., Kenessov B., Ul'yanovskii N.V., Kosyakov D.S. Quantification of transformation products of rocket fuel unsymmetrical dimethylhydrazine in soils using SPME and GC-MS // Talanta. – 2018. – Vol.184, P.332-337. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.02.047: зерттеу, әдістеме, валидация (тексеру), визуализация, бірінші нұсқаны жазу, редакциялау.

2) Bakaikina N.V., Kenessov B., Ul'yanovskii N.V., Kosyakov D.S., Pokryshkin S.A., Derbissalin M., Zhubatov Zh.K. Quantification of transformation products of unsymmetrical dimethylhydrazine in water using SPME and GC-MS // Chromatographia. – 2017. – Vol. 80, Is. 6. – P. 931-940. http://doi.org/10.1007/s10337-017-3286-2: зерттеу, әдістеме, валидация (тексеру), визуализация, бірінші нұсқаны жазу, редакциялау.

3) Kenessov B., Koziel J., Bakaikina N.V., Orazbayeva D. Perspectives and challenges of on-site quantification of organic pollutants in soils using solid-phase microextraction // Trends in Analytical Chemistry. – 2016. – Vol. 85B. – P. 111-122. http://doi.org/10.1016/j.trac.2016.04.007: зерттеу, визуализация, жеке бөлімдерді жазу.