«8D05301 – Химия»
білім беру бағдарламасы бойынша
философия докторы (Ph.D.) дәрежесіне ізденіс

КАПАР АНЕЛЬ АМАНГЕЛЬДЫҚЫЗЫ

Қоршаған орта объектілерінен органикалық қосылыстардың қатты фазалық микроэкстракция процесстерін модельдеу

АҢДАТПА

Жұмыстың жалпы сипаттамасы. Бұл зерттеу компьютерлік модельдеуді қолдана отырып, қатты фазалы микроэкстракция (ҚФМЭ) негізінде қоршаған орта объектілері үшін аналитикалық әдістерді әзірлеу тиімділігін арттыруға бағытталған.

Зерттеудің өзектілігі. Қоршаған ортаның улы химикаттармен ластануы адам денсаулығына да, экономикаға да айтарлықтай теріс әсер етеді. Экологиялық мониторинг тәуекел көздерін бағалау мен анықтауға, сондай-ақ қоршаған ортаның ластануына қатысты шешімдер қабылдауға негіз болады. Экологиялық мониторингтің тиісті жүйесін құру, әсіресе Қазақстан сияқты дамушы елдерде айтарлықтай қаржылық және адами ресурстарды талап ететін күрделі міндет болып табылады.

Қазақстандағы экологиялық нормативтер сертификатталған аналитикалық әдістерді қолдануды талап етеді, олардың көпшілігі ескірген және сынамаларды, әсіресе органикалық ластағыштар үшін қымбат және уақытты қажет ететін сынамаларды дайындау көздейді. Сараптаманың қазіргі жоғары құнын үнемді әдістерді әзірлеу арқылы төмендетуге болады. Дәстүрлі экологиялық сараптамалар, ең алдымен, көп уақытты қажет ететді сынама дайындаудың арқасында қымбатқа түседі. Дегенмен, заманауи, жабдық шығындарды айтарлықтай арттырмай, үздіксіз және толық автоматтандырылған сынамаларды талдауға мүмкіндік береді.

Бу-фазалы қатты фазалы микроэкстракция (ҚФМЭ) өзінің қарапайымдылығына, экологиялылығына, автоматтандырылуына және анықтау шегінің төмендігіне қол жеткізу мүмкіндігіне байланысты, қоршаған орта үлгілеріндегі органикалық ластаушы заттарды анықтау үшін ең перспективалы сынама дайындау әдістерінің бірі болып саналады. Дегенмен, ҚФМЭ параметрлерін оңтайландыру айтарлықтай эксперименттік күш пен шығындарды қажет етеді. Анықтау шегі мен дәлдік арасындағы дұрыс тепе-теңдікке қол жеткізу үшін шамамен он экстракция параметрін (мысалы, экстракциялық жабы, экстракциялық жабының өлшемдері, экстракция температурасы, экстракция уақыты, pH, үлгіге қосылатын тұз мөлшері, үлгі мен газ фаза арасындағы сынама массасының константалары, араластыру жылдамдығы және түтікшенің ішіндегі қысымы) және десорбция параметрлерін (температура және десорбция уақыты). Бұл процесс көп уақытты қажет ететін, қымбат және күрделі болуы мүмкін. Оңтайландыру біртіндеп жүреді, оның барысында параметрлердің барлық комбинацияларын зерттеу мүмкін емес. Әдістерді әзірлеушілер көбінесе күрделілігіне байланысты оңтайландыру кезінде дәлдіктен гөрі аналитикалық реакциялары барынша көбейтуді қалайды. Сондықтан әртүрлі аналитиктер мен сынама түрлеріне арналған ҚФМЭ негізіндегі әдістер әлі кең таралмаған.

ҚФМЭ процесін модельдеу аналитикалық әдістерді әзірлеу мен оңтайландырудың тиімді құралы болып табылады. Дегенмен, көптеген маңызды экстракция параметрлерінің әсерін анықтауға арналған модельдер (мысалы, экстракция температурасы, қысым, су үлгілерінің иондық күші және топырақ ылғалдылығы) әлі де қол жетімді емес және әдістерді оңтайландыру әлі де тәжірибелік жұмыстар мен әдістерді әзірлеушілердің шығындарын талап етеді. Есептеу моделіндегі осы параметрлердің әсерін есепке алу эксперименттік оңтайландыруды ауыстыруға мүмкіндік береді.

Зерттеу мақсаты: оңтайландыру процесін жақсарту және қатаң эксперименттік оңтайландырудан өтпей әртүрлі аналиттер мен үлгілер үшін оңтайлы ҚФМЭ параметрлерін болжау үшін ҚФМЭ үлгілерін әзірлеу үшін теориялық және есептеу негізін құру. Бұл мақсатқа ауадан, судан және топырақтан ұшпа органикалық қосылыстардың (ҰОҚ) ҚФМЭ модельдеу үшін жаңа есептеу модельдерін жасау арқылы қол жеткізілді.

Зерттеу тапсырмалары:

1) ауадан, судан және топырақтан ҰОҚ ҚФМЭ кезінде болатын процестердің математикалық және физикалық модельдерін әзірлеу;
2) әр түрлі матрицалардағы аналиттердің диффузиялық коэффициенттері мен таралу константаларын анықтаңыз;
3) эксперименттік және эмпирикалық деректерді пайдалана отырып, ауадағы, судағы және топырақтағы ҰОҚ диффузия коэффициенттерін есептеу үшін әртүрлі болжау әдістерінің дәлдігін бағалау;
4) тұрақты немесе өзгермелі жағдайларда әртүрлі температурада, қысымда, көлемде және сынама геометриясында аналиттерді алу уақытын оңтайландыру үшін ауадан ҰОҚ есептеу моделін әзірлеу;
5) араластыру жылдамдығын, экстракциялық жабының енгізу тереңдігін, қысымды, үлгі көлемін және қосылған тұз концентрациясын оңтайландыру үшін судан ҰОҚ ҚФМЭ есептік моделін әзірлеу;
6) үлгінің массасын, экстракциялық жабының орналасуын, экстракция уақыты мен қысымын оңтайландыру үшін топырақтан ҰОҚ ҚФМЭ есептік моделін жасау.

Зерттеу нысандары: ауа, су, топырақтан ұшпа органикалық қосылыстарды қатты фазалы микроэкстракция (ҚФМЭ) процестерінің есептеу модельдері.

Зерттеу объектілері: ауа, су және топырақтан ҚФМЭ арқылы ұшпа органикалық қосылыстарды COMSOL Multiphysics® көмегімен оңтайландыру.

Зерттеу әдістері: Бұл зерттеуде білімдегі сұрақтар мен гипотезаларды тұжырымдау, эксперименттерді жоспарлау үшін ғылыми әдіс қолданылды. ҚФМЭ модельдерін құрастыру және ҚФМЭ-ні оңтайландыру үшін COMSOL Multiphysics® есептеу бағдарламасы пайдаланылды. Оңтайландыру және аналитикалық әдістерді әзірлеу кезінде сигналды өлшеу үшін газ хроматографиясы масс-спектрометриялық детектормен (ГХ-МС) қолданылды.

Зерттеудің ғылыми жаңалығы:

1) БТЭК-тің полидиметилсилоксан (ПДМС) талшықтарындағы диффузия коэффициенттері алғаш рет капиллярлы инверсиялық газ хроматографиясы (ИГХ) арқылы анықталды.

2) Ауадағы ҚФМЭ БТЭК-ті алу кезінде ПДМС жабынындағы диффузияның, таралу константасының және экстракция температурасындағы әсері алғаш рет шекті элементтер әдісі арқылы бағаланды және анықталды.

3) Су үлгілерінен ҚФМЭ БТЭК тиімділігіне араластыру жылдамдығының, талшықты енгізу тереңдігінің, үлгі көлемінің, қосылған тұз концентрациясының және қысым жағдайларының әсері Кар/ПДМС жабыны көмегімен алғаш рет шекті элементтер әдісі арқылы бағаланды және анықталды.

4) Топырақтан Кар/ПДМС жабыны арқылы бензолдың ҚФМЭ тиімділігіне үлгі массасының, жүйедегі қысымның және таралу константасының әсері алғаш рет шекті элементтер әдісімен анықталды.

Алынған нәтижелердің негізділігі мен сенімділігі: Алынған нәтижелер негізді және сенімді, себебі барлық эксперименттер бір немесе екі тәуелсіз айнымалымен жүргізілді, ал қалған айнымалылар тұрақты болды. Тәуелді айнымалылар әдістердің негізгі параметрлерін көрсетті, мысалы, дәлдік, экстракция, аналиттерге жауап, анықтау шегі мен сандық анықтау шегі және қайталанушылық. Барлық өлшемдер екі-төрт қайталамада жүргізілді. ЛОҚ-ты сезімтал және селективті түрде сәйкестендіру және бөлу үшін газ хроматографиясы масс-спектрометриялық детектормен қолданылды.

Диссертацияның теориялық және практикалық маңыздылығы. Бұл зерттеуде қатты фазалы микроэкстракцияның теориясы жетілдіріліп, әдістің параметрлері компьютерлік модельдеу арқылы оңтайландырылды. Қоршаған орта объектілерінен ұшпа органикалық қосылыстардың қатты фазалы микроэкстракциясына арналған есептеу модельдері жасалды. Жасалған модельдер экстракция тиімділігін арттыру және талдау уақытын қысқарту үшін ҚФМЭ параметрлерін оңтайландыруға мүмкіндік береді. Модельдер әртүрлі температуралар, қысымдар, үлгі көлемдері және геометрияларында тұрақты немесе өзгермелі жағдайларда экстракцияның толық профильдерін құру үшін қолданыла алады. Бастапқы деректердің барлығын дерлік ғылыми әдебиеттер мен дерекқорлардан табуға немесе ұсынылған есептеу әдістері арқылы болжауға болады. Сонымен қатар, ЛОҚ-тың ауадағы диффузия коэффициенті, ауадағы және топырақтағы таралу коэффициенттерін болжау үшін есептеулер жүргізілді. Қолданушыларға әзірленген модельді пайдалану үшін жалғыз эксперименттік қадам – инверсиялық газ хроматографиясы арқылы талшықтағы диффузия коэффициенттерін анықтау (егер олар әдебиеттерде қолжетімсіз болса). Пайдаланушылардың өз нысандарынан алынған деректерді пайдаланып, экстракция профильдерін өз бетімен модельдеу үшін оқыту материалдары мен бейнероликтер әзірленді. Барлық жасалған компьютерлік модельдер эксперименттік тексеруден өтіп, басқа зерттеулер мен эксперименттер нәтижелерімен салыстырылды.

Қорғауға шығарылатын негізгі нүктелер:

1) Ауадан ұшпа органикалық қосылыстарды қатты фазалы микроэкстракциялау (ҚФМЭ) температурасы мен уақытын есептеу арқылы оңтайландыру ауадағы диффузия коэффициенттерін болжау үшін Фуллер әдісі, сызықты температуралық бағдарламаланған ұстау индексі (ЛТПИУ) және таралу коэффициенттерін бағалау үшін Вант-Гофф теңдеуі, сондай-ақ ПДМС-тағы диффузияны бағалау үшін инверсиялық газ хроматографиясы (ИГХ) арқылы жүзеге асырылады. Бұл әдістердің орташа квадраттық ауытқу мәндері (КА) 298K температурадағы эксперименттік экстракция профильдерінен 4,5%-дан 13,3%-ға дейін ауытқиды.

2) Ауа мен талшық арасындағы таралу константасы 10000-ға тең және температура 298 K болған жағдайда, бензолдың ПДМС-тегі диффузия коэффициентінің $2 \cdot 10^{-9}$-ден 10^{-10} $м^2$ $с^{-1}$-қа дейін төмендеуі, талшықтағы аналиттің тепе-теңдіктегі 80% мөлшерін алу үшін экстракция уақытын 43%-ға (46 секундтан 66 секундқа дейін) арттырады.

3) Оңтайландырылған Саутвор әдісі Кар/ПДМС жабынымен судан алынған

БТЭК экстракциясының модельденген профильдерін алу үшін ең жақсы әдіс болып табылады, бұл әдістің СО мәні 8,8%-дан 10%-ға дейін ауытқиды.

4) Вакуумды пайдалану және араластыру жылдамдығын 500-ден 1000 және 2000 айн/мин-ге дейін арттыру Кар/ПДМС жабынымен судан бензолды ҚФМЭ-да тепе-теңдікке жету уақытын ($t_{0.95}$) 2,5 минутқа (48%) және 3,8 минутқа (71%) қысқартады.

5) Топырақтан Кар/ПДМС жабынымен бензолды ҚФМЭ жүйесінде вакуумды (0,0313 атм) пайдалану кезінде тепе-теңдік барлық зерттелген таралу коэффициенттері мен үлгі массалары үшін 42-43 есе тезірек жетеді.

Зерттеудің негізгі нәтижелері:

1) Ауадан ҰОҚ-ды ҚФМЭ температурасы мен уақытын есептеу арқылы оңтайландыру Фуллер әдісі, ЛТПИУ және Вант-Гофф теңдеуі сияқты болжау әдістері арқылы жүзеге асырылады. Бұл әдістердің КА мәні ПДМС-тағы диффузия үшін ИГХ нәтижелерімен салыстырғанда 25°С және 40°С температураларда алынған БТЭК эксперименттік экстракция профильдерінен 4,5%-дан 13,3%-ға дейін ауытқиды. Төмен таралу коэффициентінде талшық жабынында диффузия экстракция процесінің шектеуші сатысы болып табылады. Талшық мен ауа арасындағы таралу коэффициенті 103 болғанда, ПДМС жабынындағы диффузия $2 \cdot 10^{-9}$-ден 10^{-10} $м^2$ $с^{-1}$-ге дейін азайған кезде, 80% бензолды 25°С температурада экстракциялау үшін тепе-теңдік уақыты 6,5 секундтан 32,6 секундқа дейін ұлғаяды. Жабын мен ауа арасындағы таралу коэффициенті 10^5 болғанда, ПДМС-тағы диффузияның осындай төмендеуі бензолды экстракциялау үшін тепе-теңдік уақытын 46 секундтан 66 секундқа дейін ұзартады.

2) Вакуумдық ҚФМЭ барлық ЛОҚ үшін судан тезірек тепе-теңдікке қол жеткізеді, бұл Кар/ПДМС жабындарымен 298К температурада қолайлы араластыру жағдайларында жүзеге асады. Араластыру жылдамдығын 500-ден 1000 және 2000 айн/мин-ге дейін арттыру вакуум жағдайында судан бензолды экстракциялау үшін тепе-теңдік уақытын ($t_{0.95}$) 2,5 минутқа (48%) және 3,8 минутқа (71%) қысқартады. Саутвор әдісі су-парофаза шекарасындағы массаны тасымалдау коэффициенттерін бағалау үшін судан ҚФМЭ экстракциялау уақытын 8,8%-дан 10%-ға дейінгі КА диапазонында оңтайландыруға мүмкіндік береді.

3) Құрғақ топырақтан Кар/ПДМС жабыны арқылы бензолды вакуумды ҚФМЭ (0,0313 атм) жағдайында экстракциялау тепе-теңдігі 2,3 минутта жетеді, ал дәстүрлі ҚФМЭ жағдайында тепе-теңдік атмосфералық қысымда (1 атм) 97 минутта жетеді. Тепе-теңдік уақыты ($t_{0.95}$) аналиттің топырақ-парофаза таралу коэффициентіне және үлгі массасына байланысты. 5 г-нан аз массаға және 100-ден аз топырақ- парофаза таралу коэффициентіне ие үлгілер үшін бензолдың 150 000 таралу коэффициентінде жүйеде тепе-теңдік 1 минуттан аз уақыт ішінде, ал 8300 таралу коэффициентінде 0,1 минуттан аз уақыт ішінде қол жеткізуге болады. Вакуум жағдайында 298К температурада Кар/ПДМС жабынымен экстракция кезінде 10 г үлгі массасы үшін таралу коэффициенті 10^5-ден жоғары болса да, сол уақыт ішінде тепе-теңдікке қол жеткізуге болады.

Диссертацияның зерттеу және мемлекеттік бағдарламалармен байланысы. Диссертация тақырыбы ғылыми-зерттеу жұмысының жоспарына сәйкес келеді. Ғылыми-зерттеу жұмысы Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігінің Ғылым комитеті қаржыландырған жоба шеңберінде жүргізілді: «Қатты фазалы микроэкстракция негізінде экологиялық және аналитикалық әдістерді тиімді әзірлеу, компьютерлік модельдеуді пайдалана

отырып, бу фазалы қатты фазалы микроэкстракция» (№ AP08052684, 2020-2022 жж.).

Докторанттың зерттеу жұмысына қосқан үлесі әдеби деректерді дайындау және талдау, эксперименттерді жоспарлау және өткізу, алынған деректерді түсіндіру және оларды түпкілікті нәтижелер мен аналитикалық әдістерге интеграциялау болды.

Практикалық нәтижелер

Жұмыстың негізгі нәтижелері келесі халықаралық конференцияда ұсынылды:

- Бірінші Еуропалық сынама дайындау конференциясы (онлайн іс-шара, 2021 жылғы 11-12 наурыз)

Жарияланымдар

Зерттеу нәтижелері 4 ғылыми еңбекте жарияланды, соның ішінде:

- бір мақала импакт-факторы 6,911 болатын Scopus және Web of Science (Thomson Reuters/Clarivate Analytics) дерекқорларында индекстелген халықаралық ғылыми журналда жарияланды;
- Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігінің Білім және ғылым саласындағы бақылау комитеті ұсынған журналдарда екі мақала;
- халықаралық ғылыми конференцияда (онлайн іс-шара) бір тезис.

Докторанттың әрбір жарияланымды дайындаудағы үлесінің сипаттамасы

1) Kapar A. et al. Modeling the effect of temperature on solid-phase microextraction of volatile organic compounds from air by polydimethylsiloxane coating using finite element analysis // Analytica Chimica Acta., 2022. Vol. 1195. P. 339431. https://doi.org/10.1016/j.aca.2022.339431 (Зерттеу, жазу – түпнұсқа мәтін, визуализация.)

2) Muratuly A., Kapar A., Kenessov B. Modeling headspace solid-phase microextraction of volatile organic compounds from water samples with porous coatings using finite element analysis // Advances in Sample Preparation, 2022. Vol. 3. https://doi.org/10.1016/j.sampre.2022.100030 . (Зерттеу, жазу – түпнұсқа мәтін, визуализация, нәтижелерді талдау)

3) Kenessov B., Kapar A. Optimization of headspace solid-phase microextraction of volatile organic compounds from dry soil samples by porous coatings using COMSOL Multiphysics // Chemical Bulletin of Kazakh National University. Center of Physical Chemical Methods of Research and Analysis, 2022. № 4. P. 4–12. https://doi.org/10.15328/cb1300 (Зерттеу, жазу – түпнұсқа мәтін)

Диссертация құрылымы. Диссертация 90 беттен тұрады, 15 кесте, 21 сурет және 157 библиографиялық сілтемені қамтиды. Диссертация кіріспеден, төрт тараудан, қорытындыдан, әдебиеттер тізімінен тұрады.