

## АННОТАЦИЯ

диссертации на соискание степени доктора философии (Ph.D.) по образовательной программе «8D05301 – Химия»

### ИБРАГИМОВА ОЛЬГА ПАВЛОВНА

Разработка простых и точных методик определения органических загрязнителей в атмосферном воздухе на основе твердофазной микроэкстракции

**Общая характеристика работы.** Это исследование направлено на разработку недорогих, точных, “зеленых” и простых методик определения разовых и средневзвешенных концентраций (СВК) летучих органических соединений (ЛОС) в воздухе на основе твердофазной микроэкстракции (ТФМЭ). Также данное исследование посвящено апробации разработанных методик для определения ЛОС в атмосферном воздухе.

**Актуальность исследования.** Загрязнение воздуха является серьезной глобальной проблемой, влияющей на здоровье человека и окружающую среду. По данным Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ), в 2019 году 99% населения земного шара дышало воздухом, качество которого было ниже установленных ВОЗ пределов. Загрязнение воздуха может быть вызвано различными источниками, включая промышленные выбросы, сжигание угля/биотоплива, транспорт и сельское хозяйство. Длительное воздействие загрязненного воздуха может привести к целому ряду проблем со здоровьем, включая рак легких, болезни сердца и респираторные заболевания. Более того, было установлено прямое влияние загрязнения воздуха на увеличение случаев заболевания COVID-19. Воздух является одним из наиболее сложных объектов окружающей среды для анализа. Существуют некоторые недостатки, связанные с отбором, пробоподготовкой и транспортировкой проб воздуха. Загрязнители воздуха можно разделить на две основные группы: неорганические, которые включают твердые частицы,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}$ , озон, тяжелые металлы и т.д., и органические загрязнители, которые включают полулетучие и летучие органические соединения. ЛОС – это группа химических веществ, которые могут появляться в воздухе из различных источников, таких как сжигание твердого топлива, выбросы транспортных средств, промышленная деятельность, биогенные источники и т.д. Некоторые из ЛОС могут оказывать опасное воздействие на здоровье человека, также ЛОС могут способствовать образованию вторичных аэрозолей и приземного озона.

Стандартные методы определения органических загрязнителей основаны на отборе проб с помощью сорбционных трубок или специальных канистр. Использование специальных канистр и сорбционных трубок требует предварительной очистки газами высокой чистоты перед отбором проб, чтобы избежать возможное загрязнение. Кроме того, для предотвращения адсорбции анализируемых веществ необходимо проводить деактивацию внутренних частей пробоотборников. Для десорбции анализируемых веществ из сорбционных

трубок требуется дорогостоящее оборудование для термодесорбции или токсичные растворители для химической десорбции. Для улучшения разделения аналитов и повышения точности анализа образцов необходимо использовать криогенную фокусировку всех анализируемых веществ в устройстве для ввода проб газового хроматографа (ГХ) или в колонке. Эти недостатки ограничивают применение стандартных методов в развивающихся странах. Из-за этих ограничений мониторинг концентраций органических загрязнителей в воздухе Казахстана не проводится. Для решения этих проблем требуется разработка экономически эффективных, простых и точных методик определения органических загрязнителей в воздухе.

Наиболее перспективным методом определения ЛОС в атмосферном воздухе является ТФМЭ, который исключает недостатки стандартных методов. ТФМЭ объединяет пробоотбор и пробоподготовку в один этап и соответствует принципам “зеленой” аналитической химии. ТФМЭ основан на сорбции ЛОС микрополимерным покрытием с последующей десорбцией аналитов непосредственно в устройстве для ввода проб ГХ. ТФМЭ может использоваться для определения разовых и средневзвешенных концентраций ЛОС. ТФМЭ – это самый простой метод отбора проб для определения концентраций ЛОС в воздухе. Однако существуют ограничения в применении методик на основе ТФМЭ для анализа воздуха, такие как сложная калибровка, потери при хранении и транспортировке проб, и основными недостатками являются низкая точность и воспроизводимость. Таким образом, разработка методик на основе ТФМЭ, которые могут устранить существующие недостатки для определения разовых и средневзвешенных концентраций ЛОС в воздухе, по-прежнему является важной задачей.

**Цель исследования:** разработка простых и точных методик, основанных на твердофазной микроэкстракции, которые могут улучшить существующие методы, для определения разовых и средневзвешенных концентраций органических загрязнителей в воздухе.

**Задачи исследования:**

- 1) Разработать недорогой и точный метод определения разовых концентраций более 20 ЛОС в атмосферном воздухе;
- 2) Применение разработанного метода для оценки сезонных колебаний и пространственного распределения ЛОС и выявления их возможных источников в воздухе города Алматы;
- 3) Оценить влияние карантинных мер во время COVID-19 на качество воздуха в Алматы, связанное с органическими загрязнителями;
- 4) Разработать модель процесса экстракции ТФМЭ для определения СВК ЛОС с использованием модели, основанной на анализе конечных элементов;
- 5) Доказать, что разработанная модель может быть использована для разработки точного метода определения СВК ЛОС в полевых условиях с использованием ТФМЭ.

**Объекты исследования:** методики количественного определения летучих органических соединений в воздухе с использованием твердофазной микроэкстракции.

**Предметы исследования:** точность и простота методик определения ЛОС в воздухе; разовые концентрации и СВК ЛОС в воздухе города Алматы.

**Методы исследования.** Для достижения цели и решения задач исследования были использованы комплексные современные физико-химические методы исследования. В этой работе были использованы следующие методы: твердофазная микроэкстракция в сочетании с газовой хроматографией и масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС) для анализа проб воздуха; научный метод для формулирования гипотез и планирования экспериментов.

**Научная новизна исследования.**

1) Был разработан новый метод количественного определения разовых концентраций более 20 ЛОС, основанный на отборе проб в 20 мл виалы и анализе с помощью ТФМЭ ГХ-МС.

2) Впервые были оценены сезонные и пространственные изменения концентраций органических загрязнителей в атмосферном воздухе города Алматы.

3) Впервые было изучено влияние карантинных мер во время COVID-19 на концентрации органических загрязнителей в воздухе города Алматы.

4) Была разработана модель для процесса ТФМЭ ЛОС волокном, расположенным внутри защитной иглы, с использованием программного обеспечения для анализа методом конечных элементов. Для повышения точности определения СВК ЛОС был предложен пробоотборник с альтернативной геометрией.

5) Впервые был разработан новый метод определения СВК ЛОС в атмосферном воздухе с использованием пробоотборника с альтернативной геометрией и волокна ТФМЭ.

**Обоснованность и достоверность полученных результатов.** Полученные результаты являются обоснованными и достоверными, поскольку все эксперименты проводились с одной или двумя независимыми переменными, в то время как остальные переменные были постоянными. Зависимые переменные отображали основные параметры методов, такие как точность, извлечение, отклики аналитов, пределы обнаружения и количественного определения, и воспроизводимость. Все измерения проводились в двух – четырех повторах. Для достижения чувствительной и селективной идентификации и разделения ЛОС была использована газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектированием.

**Теоретическая и практическая значимость диссертации.** Теоретическая значимость работы основана на разработке простых и точных методов определения множества органических загрязнителей в воздухе. Кроме того, была усовершенствована теория определения средневзвешенных концентраций методом твердофазной микроэкстракции. Предлагаемый пробоотборник с альтернативной геометрией был использован для повышения точности определения СВК методом ТФМЭ.

Разработанные методы определения разовых и средневзвешенных концентраций множества летучих органических соединений в воздухе могут

быть использованы экологическими лабораториями для проведения мониторинга. Результаты исследования сезонных и пространственных изменений концентраций органических загрязнителей в воздухе города Алматы могут быть использованы лицами, принимающими решения, для разработки мероприятий по улучшению качества воздуха.

#### **Основные положения, выносимые на защиту.**

1) Волокно ТФМЭ с покрытием 65-мкм полидиметилсилоксан/дивинилбензол (ПДМС/ДВБ) обеспечивает лучшее сочетание пределов обнаружения ( $0.010 - 7 \text{ мкг/м}^3$ ) и относительно стандартных отклонений (ОСКО) тангенсов угла наклонов ( $<10\%$  для 22 аналитов) по сравнению с 85-мкм карбоксен (Кар)/ПДМС, 100-мкм ПЛМС и 50/30-мкм ДВБ/Кар/ПДМС для определения летучих органических соединений в воздухе.

2) Разработанный метод на основе ТФМЭ с покрытием 65 мкм ПДМС/ДВБ обеспечивает максимальное извлечение в диапазоне от 90 до 105% для 20 из 25 изученных аналитов.

3) Сезонные изменения 9 из 19 изученных ЛОС были значительными ( $p < 0.01$ ) с максимальными концентрациями в зимние дни отбора проб в Алматы в 2020 году.

4) Уменьшение диаметра диффузионного пути с 0.75 до 0.34 мм позволяет достичь более высокой точности определения СВК концентраций 9 из 13 ЛОС с использованием ТФМЭ волокна с покрытием Кар/ПДМС, расположенным внутри стеклянного лайнера.

#### **Основные результаты исследования:**

1) Волокно 65-мкм ПДМС/ДВБ обеспечивает лучшую комбинацию пределов обнаружения (ПО) и относительно стандартных отклонений (ОСКО) тангенсов угла наклонов для одновременного определения разовых концентраций 25 ЛОС. ПО для 25 ЛОС варьировались от 0,010 до  $7 \text{ мкг/м}^3$ , а ОСКО были ниже 10% для 22 из 25 ЛОС. ОСКО для метилэтилкетона, 1,2-дихлорэтана и *n*-ксилола составляли 25, 20 и 15%, соответственно.

2) Было исследовано влияние времени экстракции, десорбции и хранения на отклики аналитов. Согласно полученным результатам, время экстракции 10 мин и время десорбции 1 мин были выбраны как оптимальные. Для достижения наивысшей точности разработанного метода пробы следует анализировать в течение первых 8 ч после отбора проб.

3) Разработанный метод определения разовых концентраций ЛОС обеспечивает точность 90-105% для всех аналитов, за исключением метилэтилкетона, метилхлорида, 3-пиколина и *n*-гексадекана. Мониторинг атмосферного воздуха в Алматы проводился с использованием разработанного метода. Средние концентрации 23 из 25 ЛОС, за исключением метилэтилкетона и 1,2-дихлорэтана, 30 марта, 2 и 4 апреля 2019 года были 0,2 – 83, 0,1 -70 и 0,1 –  $74 \text{ мкг/м}^3$ , соответственно.

4) Разработанный метод одновременного определения разовых концентраций 25 ЛОС был впервые использован для изучения сезонных изменений и пространственного распределения общего количества ЛОС в воздухе Алматы в 2020 году. Значительные сезонные изменения наблюдались

для 9 из 19 ЛОС с максимальными концентрациями в зимние дни отбора проб, что может быть связано с более высокими выбросами при сжигании угля, условиями окружающей среды и географическим расположением города. Общее количество ЛОС составило 233 – 420, 231 – 437, 48 – 151, 46 – 133, и 72-393 мкг/м<sup>3</sup> в дни отбора проб в январе, апреле, апреле–мае, июле и октябре, соответственно. Пространственное распределение ЛОС было схожим во все изученные сезоны, с более низкими концентрациями на юге и более высокими концентрациями на севере Алматы, где расположены ТЭЦ.

5) Сравнение отопительного и неопотительного периодов и анализ соотношений бензола, толуола, этилбензола и ксилолов (БТЭК) показали, что загрязнение воздуха в Алматы имеет сложную природу с двумя основными источниками: сжигание биомассы/биотоплива/угля и выбросы транспортных средств. Сжигание твердого топлива оказывало доминирующее влияние на загрязнение воздуха во время отопительного сезона в Алматы, особенно сжигание угля на ТЭЦ и в частных домах. Кроме того, было обнаружено, что места отбора проб в основном подвергались воздействию воздушных масс из удаленных источников.

6) Было изучено влияние карантинных ограничений во время COVID-19 (прекращение движения автотранспорта) в 2020 году на улучшение качества воздуха в Алматы путем сравнения концентраций БТЭК в период карантина с аналогичными периодами в предыдущие годы (2015-2019). Данное сравнение позволило исключить влияние метеорологических параметров. Средние концентрации бензола и толуола были в 3 и 2 раза выше в период карантина, соответственно, что указывает на то, что источники этих соединений были активны во время карантина и могли быть связаны со сжиганием угля на теплоэлектростанциях и в домашних хозяйствах. Средние концентрации этилбензола и *o*-ксилола в 2020 году были в 4 и 2,7 раза ниже, соответственно, чем за тот же период отбора проб в 2015-2019 годах.

7) Моделирование отбора проб воздуха волокном ТФМЭ внутри защитной иглы для определения СВК с использованием модели, основанной на анализе конечных элементов (с использованием программного обеспечения COMSOL Multiphysics), сокращает время и стоимость экспериментов по оптимизации и/или разработке метода, уменьшает неопределенность и помогает глубже понять процессы экстракции.

8) Разработанный пробоотборник с альтернативной геометрией позволяет повысить точность определения СВК ЛОС в атмосферном воздухе по сравнению с лайнером ТФМЭ для ГХ. Разработанный метод, основанный на пробоотборнике с альтернативной геометрией и волокне 85-мкм Кар/ПДМС, обеспечивает большую точность при  $Z=67$  мм для 9 из 12 изучаемых ЛОС. Разработанный метод в динамическом режиме показал сходство с методом на основе сорбционных трубок, за исключением 1,2-дихлорэтана и нафталина.

**Связь диссертации с исследовательскими и государственными программами.** Данная исследовательская работа была выполнена в рамках проектов, финансируемых Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан: грант № AP05133158 «Разработка методик

анализа, материалов и оборудования для экономически-эффективного "зеленого" экологического мониторинга» (2018-2020 гг.) и грант № AP09058606 «Разработка методики определения средневзвешенных концентраций органических загрязнителей для мониторинга атмосферного воздуха города Алматы» (2021-2023 гг.).

**Вклад автора в исследовательскую работу** заключается в обзоре литературы по теме диссертации, формулировании научных вопросов и гипотез, планировании и проведении экспериментов, статистической оценке полученных данных и написании отчетов и статей на основе конечных результатов.

**Публикации.** Основные результаты этой исследовательской работы были опубликованы в научных статьях, в том числе:

– в 4 статьях, опубликованных в международных журналах с импакт-факторами 3.11, 10.754, 3.344 и 4.927, индексируемых в базах данных Web of Science и/или Scopus;

– в 1 статья, опубликованной в журнале, рекомендованном Комитетом по контролю в сфере образования и науки Министерства образования и науки Республики Казахстан;

– в 2 патентах на изобретения;

– в 2 материалах и тезисах международных конференциях и конгрессах, включая 1 тезис на международной конференции (Соединенные Штаты Америки (США)).

**Структура диссертации.** Диссертация представлена на 110 страницах и содержит 25 таблиц, 42 рисунка и 163 библиографические ссылки. Диссертация состоит из введения, шести разделов, заключения, списка использованной литературы и приложения.