

## АННОТАЦИЯ

диссертации на соискание степени доктора философии Ph.D.  
по специальности 6D072100 - «Химическая технология органических веществ»

**Омаровой Анары Сагидуллаевны**

на тему: «Совершенствование технологии *in-situ* выращивания покрытий для твердофазной микроэкстракции на основе металл-органических каркасных структур»

**Общая характеристика работы.** Диссертация посвящена усовершенствованию технологии *in-situ* выращивания покрытий для твердофазной микроэкстракции на основе металл-органических каркасных структур.

**Актуальность темы исследования.** Классические методы пробоподготовки, применяемые для извлечения органических загрязнителей, требуют использования токсичных реагентов и специального оборудования, что делает процесс трудозатратным, а также может приводить к деградации и потере аналитов. Одним из альтернативных методов пробоподготовки является твердофазная микроэкстракция (ТФМЭ). ТФМЭ – более простой и экономичный, не требующий растворителей и автоматизированный метод подготовки проб, для которого необходимо небольшое количество образца для анализа. Процедура ТФМЭ основана на экстракции анализируемых аналитов непосредственно из образца или из газовой фазы над образцом на сорбционное покрытие с последующей десорбцией аналитов в инжектор газового хроматографа (ГХ), либо системы высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Коммерчески доступные волокна, используемые в ТФМЭ, имеют толщину от 7 до 100 мкм и сорбционные покрытия большинства из них являются гидрофобными, что ограничивает их применение для количественного определения гидрофильных аналитов. Также коммерческие волокна обладают низкой селективностью, что является важным фактором при определении загрязнителей в комплексных матрицах. Другим ограничением коммерческих волокон является низкая сорбционная емкость, что приводит к уменьшению точности результатов анализа из-за конкуренции между целевыми аналитами и другими соединениями исследуемой матрицы. Существующие недостатки коммерческих волокон привели к потребности в разработке новых и высокоэффективных ТФМЭ покрытий. В последние годы для разработки более эффективных покрытий для ТФМЭ изучались различные материалы, такие как углеродные нанотрубки, электропроводящие полимеры, оксид графена, молекулярно импринтированные полимеры, наночастицы металлов или оксидов металлов, ионные жидкости и металл-органические каркасные структуры (MOF).

MOF – это кристаллические трехмерные координационные полимеры, состоящие из металлических центров, соединенные органическими линкерами координационной связью. Данный материал характеризуется однородно структурированными наноразмерными порами, высокой площадью поверхности

(до 7000 м<sup>2</sup>/г) и стабильностью при воздействии высоких температур и органических растворителей. Также возможность контролировать размер пор, широкий спектр металлических центров и органических линкеров позволяет синтезировать ТФМЭ покрытия на основе MOF с высокой селективностью и адсорбционной эффективностью, а также контролировать гидрофильные/гидрофобные свойства волокна.

MOF-199 является перспективным материалом для разработки ТФМЭ волокон, так как обладает высокой площадью поверхности (Брунауэра-Эмметта-Теллера, БЭТ) – 1500-2100 м<sup>2</sup>/г. Покрытия на основе MOF-199 в сочетании с газовой хроматографией (ГХ) были успешно применены для количественного определения летучих (ЛОС) и полуметучих соединений (ПЛОС) в воздухе, воде, почве и пищевых продуктах.

В данной работе для синтеза ТФМЭ волокна на основе MOF-199 был выбран метод *in-situ* в сольвотермальных условиях из-за его простой процедуры. В методе *in-situ* предварительно подготовленную подложку погружали в раствор соли металла и лиганд, далее проводили синтез с использованием гидротермального автоклава из нержавеющей стали при нагревании. Данный метод не требует использования клея, который может уменьшить площадь поверхности и дает возможность контролировать толщину и размер частиц путем вариации параметров процесса. *In-situ* сольвотермальный метод получения волокна на основе MOF-199, предложенный группой Cui (2009 г.), имеет ряд недостатков таких, как низкая механическая стабильность покрытия и отсутствие автоматизации. Кроме этого, количество исследований, где проводили оптимизацию параметров синтеза *in-situ* для получения MOF-199 покрытия, ограничено. Таким образом, усовершенствование технологии *in-situ* выращивания покрытий для твердофазной микроэкстракции на основе металл-органических каркасных структур является актуальным.

**Цель работы** – усовершенствование технологии *in-situ* выращивания покрытий для твердофазной микроэкстракции на основе металл-органических каркасных структур.

В соответствии с целью работы были поставлены следующие **задачи**:

1. Оптимизировать технологию получения механически стабильного и однородного ТФМЭ покрытия на основе MOF-199.
2. Изучить физико-химические свойства полученных волокон.
3. Сравнить разработанные волокна на основе MOF-199 с коммерческими ТФМЭ волокнами.
4. Установить константы распределения и возможный период использования полученных новых волокон.
5. Разработать методику для количественного определения летучих органических соединений в воздухе с использованием нового ТФМЭ волокна.

**Объекты исследования** – технологии усовершенствования технологии *in-situ* выращивания покрытий для ТФМЭ на основе металл-органических каркасных структур.

**Предмет исследования** – выбор оптимальных параметров технологии *in-situ* выращивания покрытий для ТФМЭ на основе металл-органических каркасных структур.

**Методы исследования.**

В ходе выполнения диссертационной работы были использованы научный и инженерный методы. Для синтеза ТФМЭ покрытий использован метод *in-situ* в сольвотермальных условиях. Для характеристики MOF-199 использовались метод Брунауэра, Эммета и Теллера, рентгенофазовый и термогравиметрический анализы. Для определения толщины и морфологии ТФМЭ волокна использовалась сканирующая электронная микроскопия. Для изучения констант распределения, возможного периода использования, сравнения с коммерческими волокнами и апробации полученных волокон на реальных образцах использована газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектированием.

**Описание основных результатов исследования**

1. Определены оптимальные условия получения ТФМЭ волокна на основе MOF-199 с толщиной  $22\pm 3$  мкм: 96,5% этанол и продолжительность синтеза – 16 часов.

2. Результаты тестирования показали, что отклики 16 ЛОС, полученные новым волокном с толщиной  $22\pm 3$  мкм, выше в 1,3-82,3 раза выше чем, для коммерческого волокна Полидиметилсилоксан/Дивинилбензол.

3. Возможное количество раз использования покрытия на основе MOF-199 ( $22\pm 3$  мкм) составляет не менее 35 циклов экстракций и десорбций.

4. Константы распределения 9 ЛОС между воздухом и MOF-199 покрытием составили  $9 \times 10^4$  -  $127 \times 10^4$ . Для метиленхлорида, бензола и толуола константы распределения были выше в 1,2–2,3 раза, чем между коммерческим волокном Карбоксен/Полидиметилсилоксан и воздухом.

5. Определены оптимальные условия получения ТФМЭ волокна на основе MOF-199 с толщиной  $21\pm 5$  мкм: бутанол, добавка уксусной кислоты и  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$ .

6. Возможное количество раз использования покрытия на основе MOF-199 ( $21\pm 5$  мкм) составляет не менее 50 циклов экстракций и десорбций.

7. С помощью волокна для ТФМЭ на основе MOF-199 ( $21\pm 5$  мкм) обеспечиваются низкие пределы обнаружения ( $0,03$ - $0,09$  мкг/м<sup>3</sup>) и высокая точность (73-108%) при количественном определении бензола, толуола, этилбензола и ксилолов в воздухе.

**Новизна полученных результатов**

Новизной является определение оптимальных условий получения ТФМЭ покрытий на основе MOF-199.. Кроме того, впервые были протестированы MOF-199 волокна для определения 25 ЛОС в воздухе. Константы распределения между MOF-199 покрытием и воздухом для пяти из восьми ЛОС были определены впервые. Разработанная методика характеризуется пределами обнаружения, которые ниже в 141-277 и 74-227 раз, чем в существующих методах на основе MOF-199 волокна и Кар/ПДМС, соответственно.

## **Теоретическая значимость работы**

Впервые проведена оптимизация технологии получения ТФМЭ волокон на основе MOF-199 методом многофакторной оптимизации. А также, впервые установлены константы распределения ЛОС между MOF-199 покрытием и газовой фазой при температуре 40 °С и установлен эффект растворителя на экстракционную эффективность волокна на основе MOF-199.

## **Практическая значимость**

В рамках исследования были разработаны технологии получения ТФМЭ волокон на основе MOF-199 и разработана методика количественного определения летучих органических соединения в образцах воздуха. Этот метод отличается высокой точностью и воспроизводимостью, а также имеет низкие пределы обнаружения. Такое улучшение методики позволит сделать ее более доступной для лабораторий в Казахстане и расширить ее применение при мониторинге качества воздуха.

**Обоснованность и достоверность** полученных данных подтверждены с использованием селективных, точных и современных методов анализа, а также научного метода. Для обеспечения достоверности и воспроизводимости все эксперименты проводили в нескольких параллелях.

## **Связь темы с планом научно-исследовательских работ и различными Государственными программами.**

Работа выполнялась в рамках проектов МОН РК: «Разработка методик анализа, материалов и оборудования для экономически-эффективного "зеленого" экологического мониторинга» на 2017-2019 гг. (AP05133158) и «Разработка методики определения средневзвешенных концентраций органических загрязнителей для мониторинга атмосферного воздуха города Алматы» на 2021-2023 гг. (AP09058606).

Основные положения, выносимые на защиту:

1. *In-situ* сольвотермальный метод при использовании  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , бензолтрикарбоновой-1,3,5 кислоты, температуре 120 °С, концентрации этанола 96,5% и продолжительности синтеза 16 часов позволяет получить MOF-199 покрытие для твердофазной микроэкстракции толщиной  $22 \pm 3$  мкм на подложке из нержавеющей стали.

2. Константы распределения бензола, толуола и метилхлорида между покрытием для твердофазной микроэкстракции на основе MOF-199 толщиной  $22 \pm 3$  мкм, полученным при температуре 120 °С, 16 часовым *in-situ* сольвотермальным синтезом с использованием 96,5% этанола, и воздухом при температуре 40°С в 2,3, 2,1 и 1,2 раза выше, соответственно, чем известные константы распределения между волокном Карбоксен/полидиметилсилоксан толщиной 85 мкм и воздухом.

3. Применение  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в *in-situ* сольвотермальном методе при температуре 120 °С, 16 часах и использовании бензолтрикарбоновой-1,3,5 кислоты, позволяет получить MOF-199 покрытие для твердофазной микроэкстракции на поверхности подложки из нержавеющей стали.

4. Волокном на основе MOF-199, синтезированного 16 часовым *in-situ* сольвотермальным методом с использованием  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , бензолтрикарбоновой-1,3,5 кислоты, бутанола и добавки уксусной кислоты при температуре 120 °С, обеспечиваются низкие пределы обнаружения (0,03-0,09 мкг/м<sup>3</sup>) и высокая точность (73-108%) определения бензола, толуола, этилбензола и ксилолов в образцах воздуха объемом 20 мл методом твердофазной микроэкстракции в сочетании с газовой хроматографией и масс-спектрометрическим детектированием.

**Апробация практических результатов работы.** Основные результаты работы были представлены на следующих международных конференциях, семинарах и форумах: Международная конференция «Фараби Элемі» (г. Алматы, 8-9 апреля 2019 г.); Международная конференция «Фараби Элемі» (г. Алматы, 6-8 апреля 2021 г.); International Chemical Engineering Symposia (г. Осака, Япония, 15-17 марта 2020 г.), 23rd International Symposium on Advances in Extraction Technologies (г. Аликанте, Испания, 29 июня – 2 июля 2021 г.) и European Research Course on Atmospheres (г. Гренобль, 15 января – 4 февраля 2023 г.).

#### **Публикации.**

Результаты выполненной работы отражены в 8 научных работах, в том числе 1 статья в международном журнале Mesoporous and Microporous materials (Q1, Impact factor 5,876, Перцентиль 86%), 2 статьи в международном журнале Microchemical Journal (Q1, Impact factor 5,304, Перцентиль 80%), 1 патент на полезную модель и тезисы 4 докладов на международных научных конференциях и симпозиумах.

#### **Личный вклад докторанта в подготовку каждой статьи**

В статьях «New *in situ* solvothermally synthesized metal-organic framework MOF-199 coating for solid-phase microextraction of volatile organic compounds from air samples» (Microporous and Mesoporous Materials, 2021, Vol. 328, P. 111493, Q1 WOS) и «MOF-199-based coatings as SPME fiber for measurement of volatile organic compounds in air samples: Optimization of *in situ* deposition parameters» (Microchemical Journal, 185, Q1 WOS) Омарова А.С. является первым автором. Докторант участвовал в проведении всех экспериментов и интерпретации результатов и подготовил первые варианты статей с описанием введения, методологии, результатов, заключения и оформлением графиков. Кроме того, Омарова А. С. участвовал в оформлении статей в соответствии с требованиями журнала и в улучшении статьи после каждого этапа рецензирования.

В статье «A review on preparation methods and applications of metal–organic framework-based solid-phase microextraction coatings» (Microchemical Journal, – 2022, Vol. 175, P. 107147) Омарова А.С. является первым автором и автором для корреспонденции. Докторант принимал участие в сборе данных и их анализе, написал первые варианты 2 и 4 глав, принимал активное участие в написании 1 главы книги и улучшении и доработке 3 главы. Также, Омарова А.С. участвовал в оформлении статей в соответствии с требованиями журнала, подаче статьи в журнал и в улучшении статьи после каждого этапа рецензирования.