

МИКРОВОЛНОВАЯ ПОДГОТОВКА ПРОБ К ОПРЕДЕЛЕНИЮ КОМПОНЕНТОВ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫМИ МЕТОДАМИ

Е.С. Торопченко

*Институт геохимии и аналитической химии
им. В.И. Вернадского РАН*

Пробоподготовка – «ахиллесова пята» анализа

Г. Матусевич, Р. Стерджен

Начальная и для большинства аналитических схем неизбежная стадия подготовки проб к определению компонентов остается длительной, многооперационной, вносит значительный вклад в общую погрешность анализа и препятствует реализации возможностей инструментальных методов

Необходимо радикальное сокращение времени пробоподготовки

Историческая справка

1945: американский инженер П. Спенсер обнаружил тепловое действие микроволнового излучения. Ему принадлежит патент на создание МВ печи, предназначенной для приготовления пищи



**Перси ЛеБарон Спенсер
(1894-1970)**



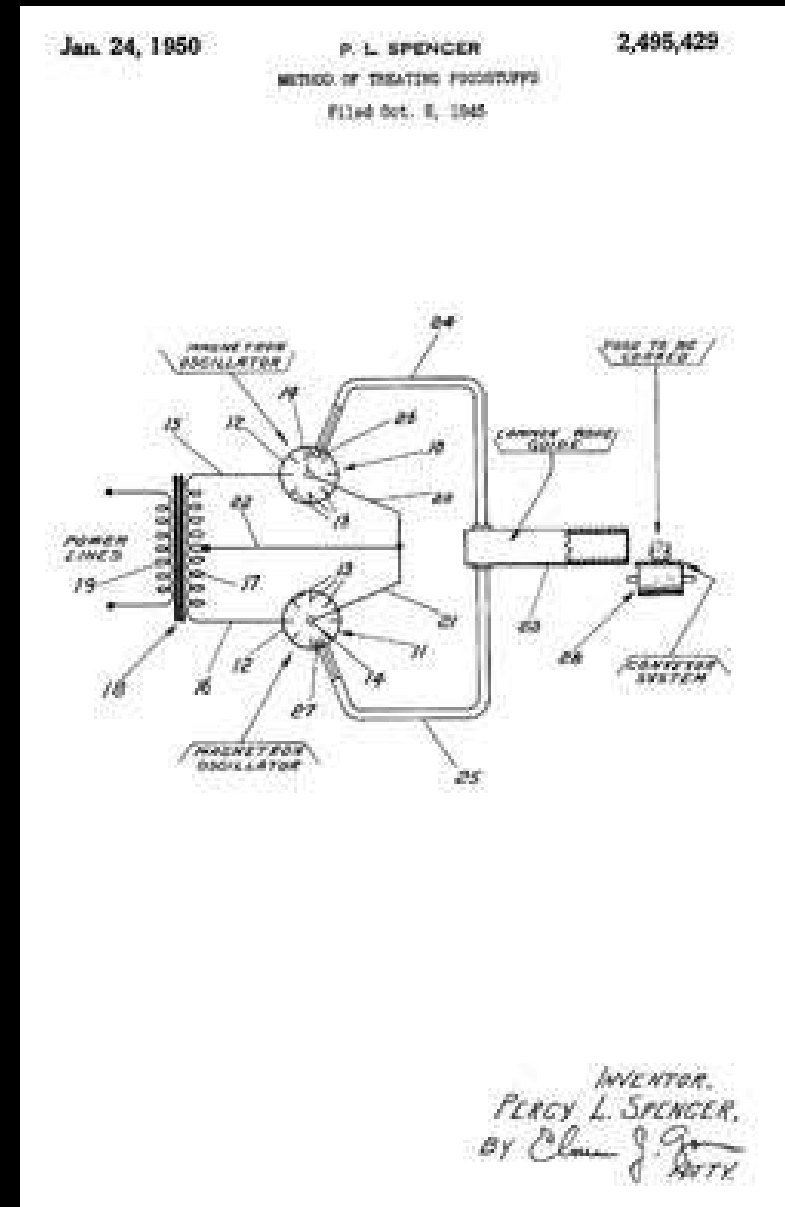
Историческая справка

Перси ЛеБарон Спенсер
(1894-1970)

Рано осиротел и не имел
возможности получить
образование (даже не окончил
среднюю школу)

Получил **150** патентов
на изобретения

Лист из полученного
П. Спенсером патента на новый
способ приготовления пищи
с помощью микроволн



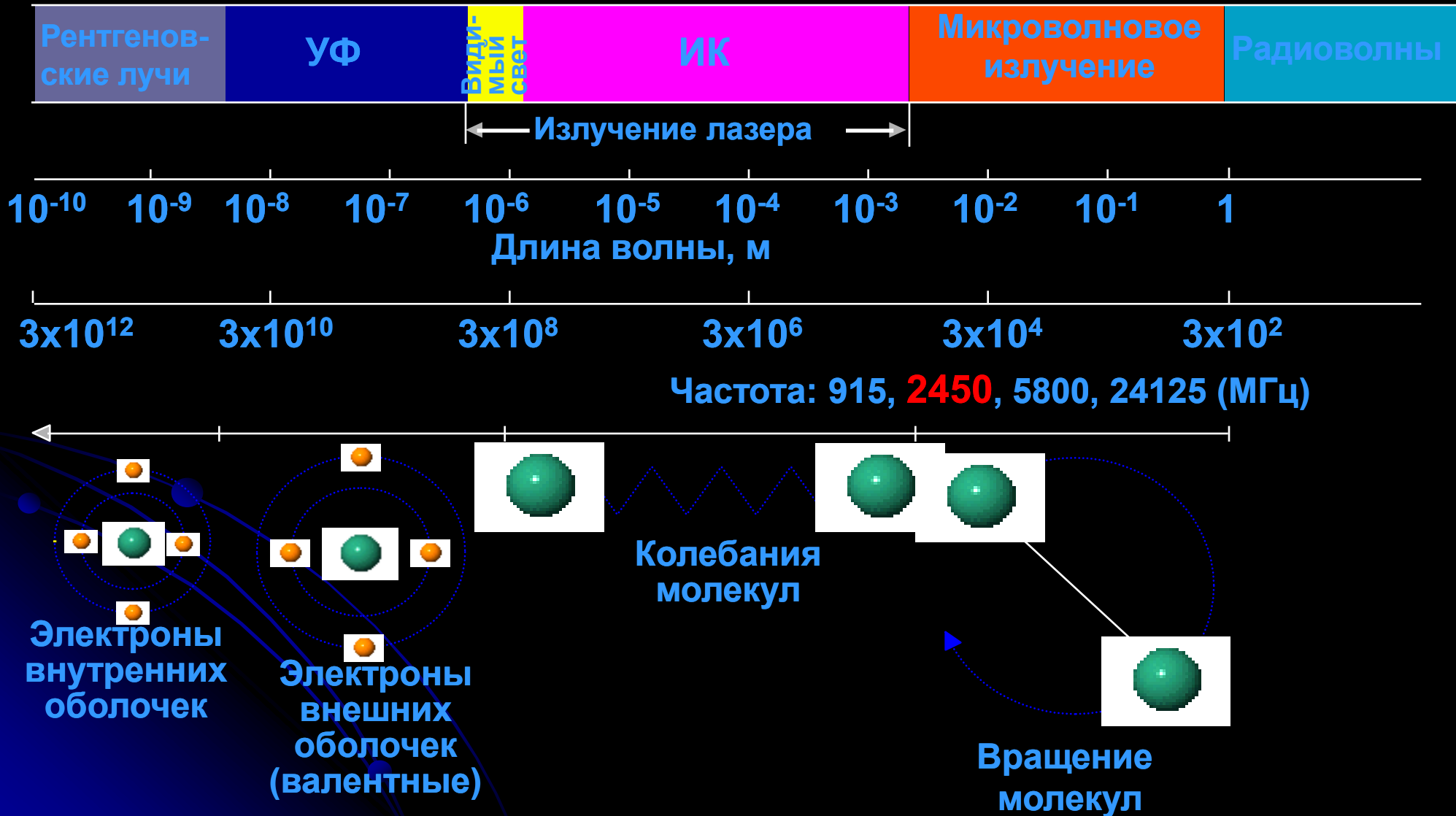
Почему микроволновая пробоподготовка?

- ✓ Энергия МВ излучения передается непосредственно образцу
- ✓ Контроль энергии – воспроизводимый контроль условий разложения, оптимизация условий и безопасность персонала
- ✓ Резкое сокращение времени операций
- ✓ Возможность автоматизации процесса
- ✓ Используются самые обычные реагенты
- ✓ Ряд разложений можно проводить более точно
- ✓ Упрощение состава реакционной смеси, уменьшение количества реагентов
- ✓ Сокращение числа стадий подготовки
- ✓ Сохраняет летучие компоненты
- ✓ Уменьшение риска перекрестного загрязнения проб
- ✓ Закрытые сосуды – повышение температуры и давления позволяет проводить реакции, невозможные в обычных условиях
- ✓ Повышение производительности анализа

Основные операции МВ пробоподготовки

- ✓ разложение (растворение), окисление, образование и разрушение комплексов
- ✓ концентрирование
- ✓ подготовка к определению форм нахождения элементов
- ✓ экстракционное извлечение
- ✓ сушка, озоление
- ✓ получение элемента в заданной форме
- ✓ total microwave sample preparation

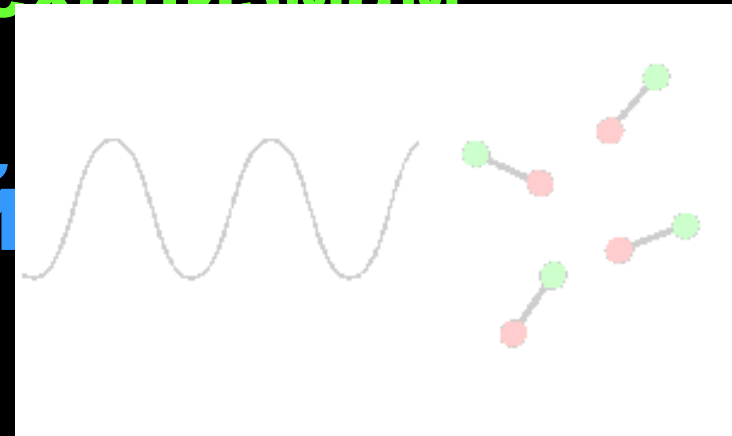
Спектр электромагнитного излучения



Водные растворы минеральных кислот,
полярные органические растворители
быстро нагреваются под действием
микроволнового излучения.

Абсорбция излучения
происходит по двум механизмам:

Вращение диполей



Ионная проводим



Микроволновый нагрев жидкостей

Температура некоторых жидкостей через 1 мин
микроволнового нагрева

<u>Вещество</u>	<u>Т, °С</u>
Вода	81
Этанол	78
Уксусная кислота	110
ДМФА	131
Гексан	25
Четыреххлористый углерод	28

Микроволновый нагрев

Автоклав прозрачен
для МВ излучения

Сосуд

Реакционная смесь
поглощает излучение

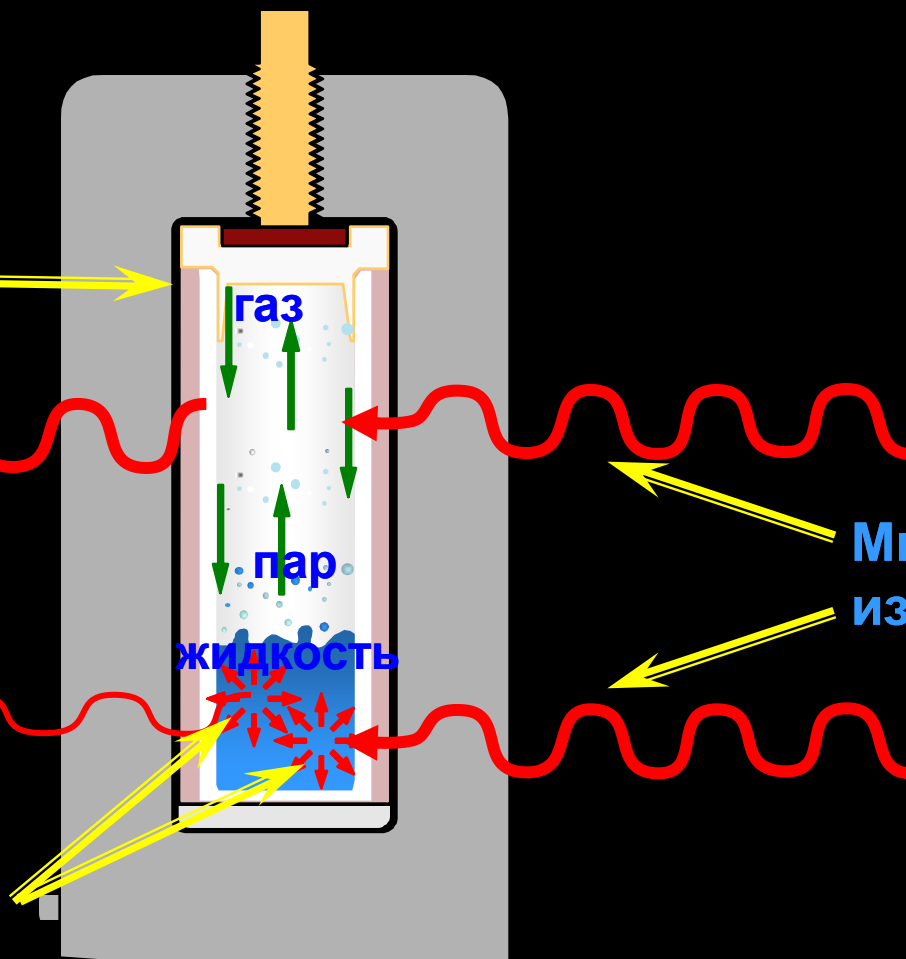
Локальные
перегревы

газ

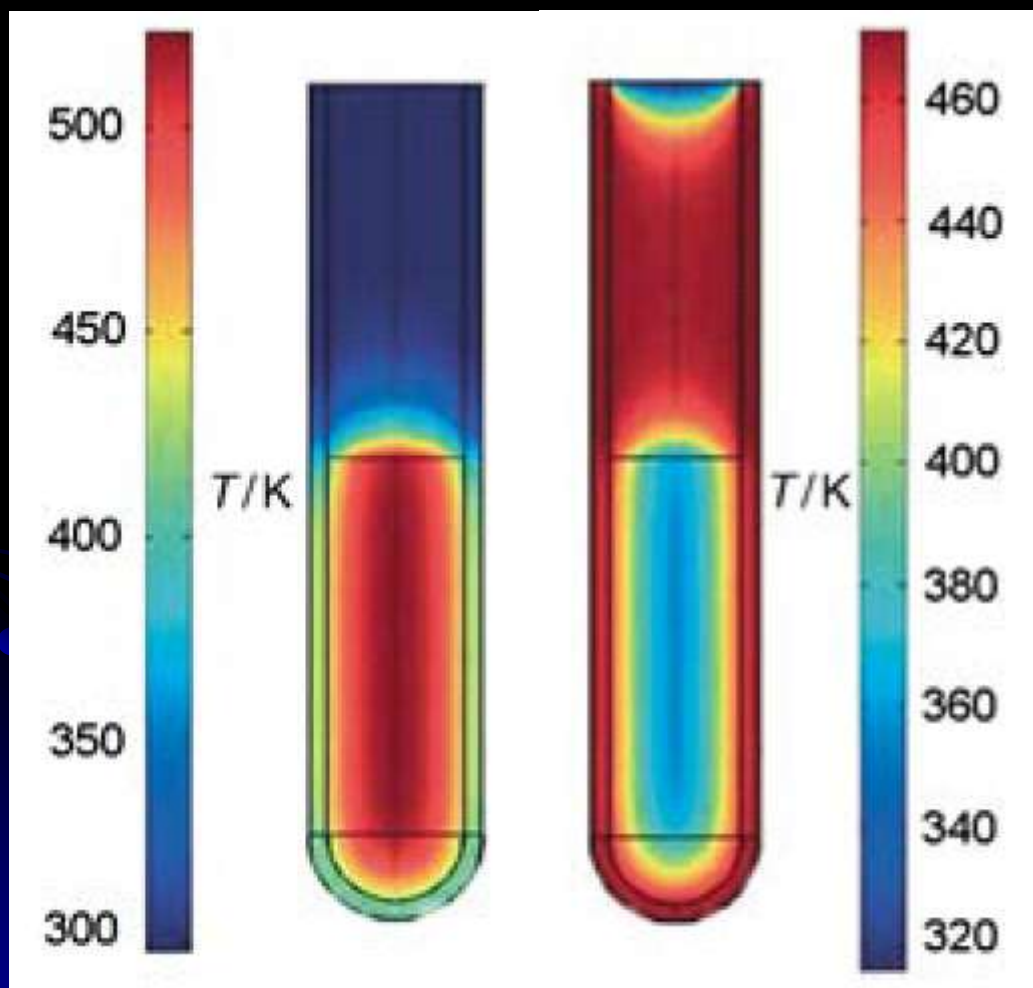
пар

жидкость

Микроволновое
излучение



Температурные профили микроволнового и термического нагрева



Обращенные
температурные
градиенты.

Разница в температурных
профилях
(моделирование по
методу конечных
элементов) через 1 мин
микроволнового (слева)
и термического нагрева
(справа).

ЛАБОРАТОРНАЯ МИКРОВОЛНОВАЯ СИСТЕМА MARS (CEM Corp., США)



ЛАБОРАТОРНАЯ МИКРОВОЛНОВАЯ СИСТЕМА MARS (SEM Corp., США)

- ✓ Сконструирована специально для использования в лаборатории
- ✓ Быстрое, полное, воспроизводимое и безопасное прохождение реакций
- ✓ Единственная в мире микроволновая система, получившая престижную награду **R&D 100 Award** за значительные технологические достижения

✓ **ПОДГОТОВКА ПРОБ ДЛЯ АА и ИСП:**

до 100 раз быстрее,

чем при использовании традиционного метода

✓ **ЭКСТРАКЦИЯ:**

в 30-50 раз быстрее,

чем в аппарате Сокслета

✓ ускорение реакций **ОРГАНИЧЕСКОГО**
СИНТЕЗА в десятки раз, повышение выхода
основного продукта

**Максимальная гибкость комплектации
«под задачу»:**

**самый широкий на сегодняшний день
выбор датчиков контроля процесса,
сосудов и принадлежностей**



**выбор одной из базовых конфигураций
или «собрать» оптимальную
по цене и возможностям
систему «под задачу»**

КОНФИГУРАЦИЯ МАКСИМАЛЬНЫЙ КОНТРОЛЬ (MARS 5) (подготовка проб для АА и ИСП)



- ✓ до 300 °C и 100 атм.
- ✓ измерение температуры смеси и давления внутри контрольного сосуда
- ✓ дополнительно – контроль температуры всех сосудов (**DuoTemp**)

МАКСИМАЛЬНЫЙ КОНТРОЛЬ (MARS 5)

- ✓ образцы с высоким содержанием жира
- ✓ тяжелые фракции нефти
- ✓ руды, горные породы
- ✓ шлаки, сплавы
- ✓ огнеупорные материалы и керамика
- ✓ вредные отходы
- ✓ полимеры
- ✓ пищевые продукты

МАКСИМАЛЬНЫЙ КОНТРОЛЬ (MARS 5)

- ✓ Герметично закрывающиеся сосуды с контрольной мембраной (HP-500 Plus, XP-1500 Plus или QXP-1500 Plus) ⇒ **нет потерь определяемых элементов**
- ✓ Сосуды с авторегулированием давления (Omni) ⇒ **можно увеличить навеску органических образцов**
- ✓ Изменение типа сосуда путем замены только его крышки и защитной рубашки
- ✓ **12/14 сосудов одновременно**

Сосуды **HP 500 Plus** для MARS 5

- ✓ для разложения почв, осадочных пород, сточных вод, воздушных фильтров, животных и растительных тканей, сплавов
- ✓ до 260 °C и 33 атм.
- ✓ до 14 сосудов одновременно
- ✓ объем стакана – 100 мл
- ✓ материал стакана – фторсодержащий полимер PFA



Сосуды **XP 1500 Plus** для MARS 5

- ✓ для масел и тяжелых фракций нефти, руд и горных пород, пищевых продуктов
- ✓ до 300 °C и 100 атм.
- ✓ до 12 сосудов одновременно
- ✓ объем стакана – 100 или 50 мл
- ✓ материал стакана – фторсодержащий полимер TFM или кварц (**QXP 1500 Plus**)



Сосуды **Omni** для МАРС-Е

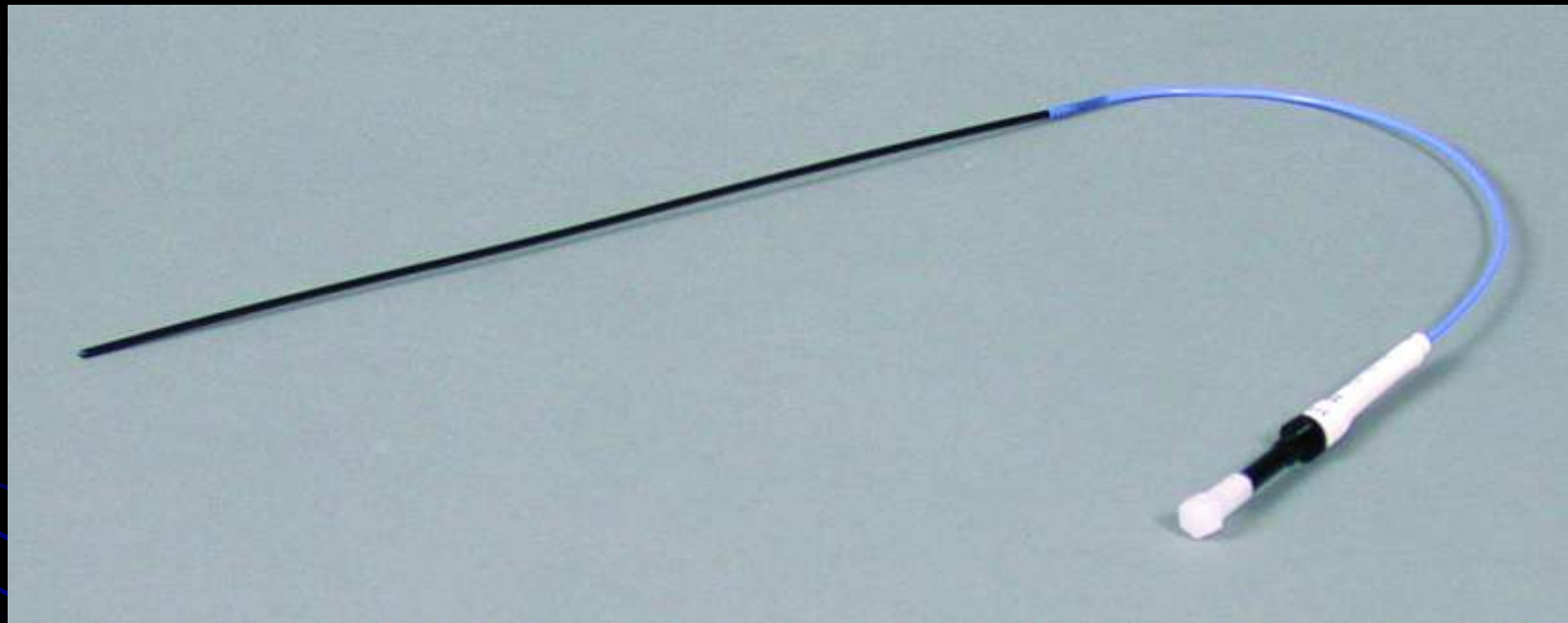
- ✓ Крышка с возможностью регулирования давления позволяют увеличить нагрев органических образцов (растительные материалы, полимеры и пластмассы)
- ✓ до 300 °C и 33 атм.
- ✓ до 12 сосудов одновременно
- ✓ объем стакана – 100 мл
- ✓ материал стакана – фторсодержащий полимер TFM



Сосуды для MARS 5

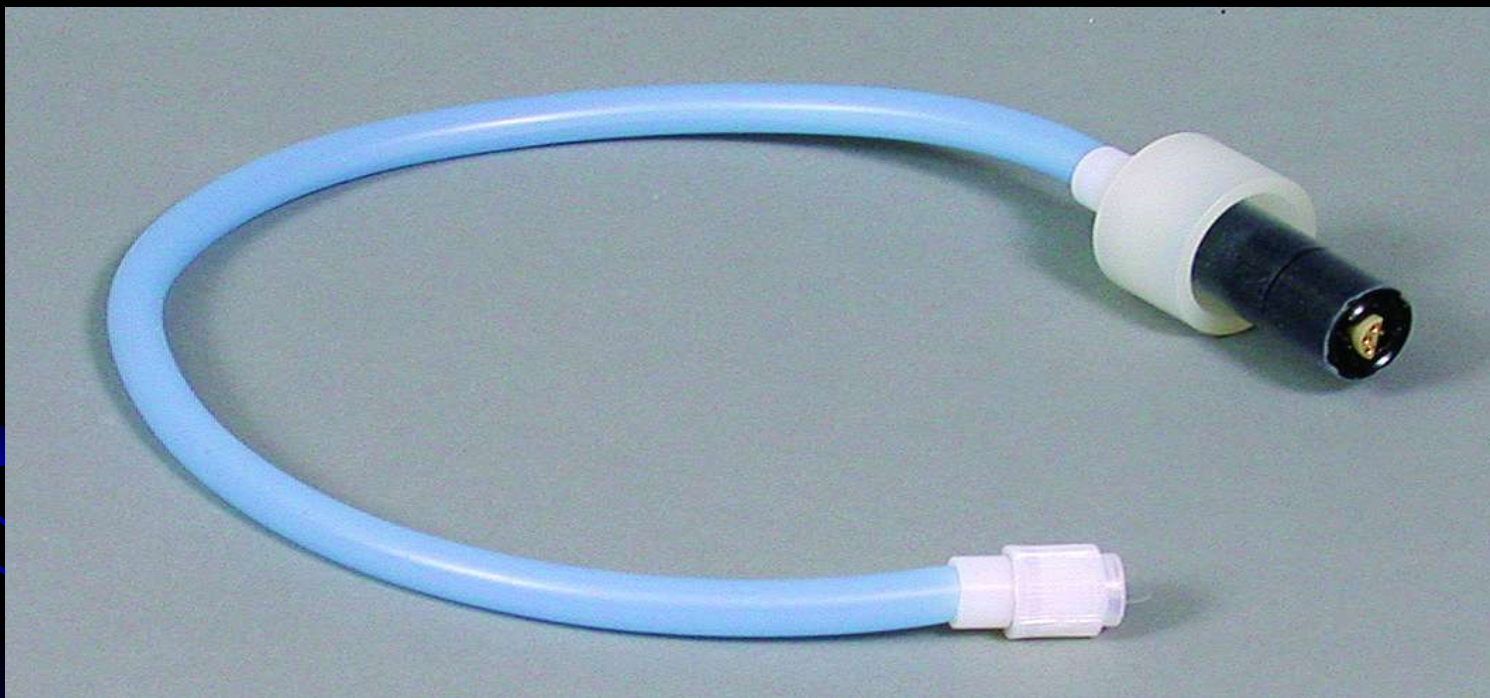


Датчик температуры RTP-300Plus для MARS 5



оптоволоконный датчик,
не нагревается,
полностью инертный

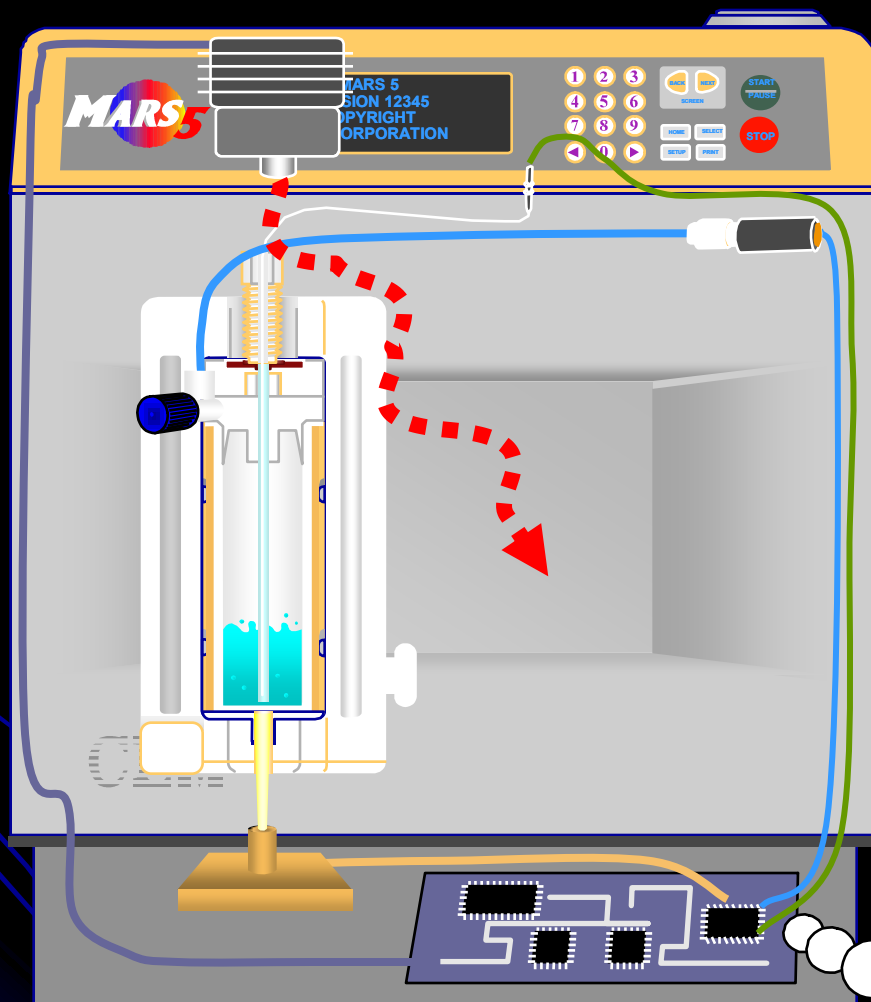
Датчик давления ESP-1500Plus для MARS 5



ДОПОЛНИТЕЛЬНО

- ✓ комбинированная система контроля температуры **DuoTemp** (наиболее правильные данные о температуре внутри каждого сосуда),
- ✓ универсальный датчик давления **UPS** (обнаружение повышенного давления в камере при стравливании газовой фазы из сосудов)
- ✓ магнитная мешалка

Система контроля температуры и давления



$IR = RTP?$

$\text{Измер.} = \text{Устан.}?$

$P = P?$
Измер. Устан.

конфигурация ВЫСОКАЯ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬ (MARS Xpress)

(подготовка проб для АА и ИСП)

- ✓ до 40 образцов одновременно
- ✓ до 260 или 300 °C и 33 атм.
- ✓ контроль температуры каждого сосуда
- ✓ сосуды с авторегулированием давления



ВЫСОКАЯ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬ (MARS Xpress)

Экономичная конфигурация для разложения
больших серий проб

- ✓ растительных и животных тканей
- ✓ сточных вод, почв и осадков
- ✓ фильтров
- ✓ удобрений
- ✓ биологических образцов (кровь и сыворотка)
- ✓ кормов и пищевых продуктов

Сосуды Xpress для MARS Xpress

- ✓ Крышка с авторегулированием давления
- ✓ возможность закрывать и открывать сосуды без использования инструментов
- ✓ материал стакана –
 - фторсодержащий полимер PFA (до 260 °C) или TFM (до 300 °C)
- ✓ объем стакана – 10, 25, 55 и 75 мл (PFA), 55 мл (TFM)



Фторполимеры

Teflon™ - Фирма E.I. DuPont (PFA)

TFM™ - Фирма Hoechst (PTFE)

**Непрерывный режим работы
при температуре 260 °C**

Температура плавления 306-320 °C

Опция ЭКСТРАКЦИЯ

- ✓ Сокращение времени экстракции до 15 мин
- ✓ Повышение степени извлечения определяемых компонентов
- ✓ Сокращение расхода растворителей
- ✓ Отдельная система для экстракции (**MARS X**) или кислотное разложение и экстракция в одной системе (**MARS 5X, MARS Xpress**)



МИКРОВОЛНОВАЯ ЭКСТРАКЦИЯ

Хорошая альтернатива аппарату Сокслета
для извлечения

- ✓ хлор- и фосфорорганических пестицидов, гербицидов, фенолов, полихлорбифенилов из почв, осадочных пород и донных отложений
- ✓ органических соединений из полимеров и пластмасс, бумаги, текстиля, пищевых продуктов

Сосуды GreenChem Plus для экстракции

- ✓ до 260 °C и 33 атм.
- ✓ до 14 сосудов одновременно
- ✓ объем стакана – 100 мл
- ✓ материал стакана – фторсодержащий полимер PFA или стекло



Безопасность работы с микроволновыми системами

*«Мудрость состоит в том,
чтобы не поступать безрассудно»*

Генри Дэвид Торо

- ✓ не помещать микроволновое оборудование в вытяжной шкаф,
- ✓ строго соблюдать ограничения по температуре, давлению и химической стойкости для материала сосуда,
- ✓ тщательно планировать и прогнозировать условия эксперимента: температуру, давление, время облучения и др.,
- ✓ параллельные пробы не должны отличаться по составу растворителя,

Безопасность работы с микроволновыми системами

- ✓ не брать большие навески ($>0,5$ г) объектов, содержащих органические вещества,
- ✓ если началось бурное выделение газообразных продуктов реакции, дождаться снижения интенсивности реакции прежде, чем закрыть автоклав,
- ✓ следует избегать наличия в металлических пробах крупных кусков,
- ✓ в случае возможного образования взрывчатой смеси, закрывать автоклав нужно в атмосфере инертного газа.

Сопоставление времени разложения различных проб в условиях термического и микроволнового нагрева

Тип образца	t_1 , ч	Условия микроволнового разложения	t_2 , мин	t_1 / t_2
Биологические объекты (микрокомпоненты)	8	HNO_3 или ее смеси с HF и HCl , закрытые системы	1,5-30	16-100
Геологические объекты (макросостав)	6	HNO_3 , HCl , закрытые системы	4	90
Геологические объекты (микрокомпоненты)	4-16	HF и HCl , HF и HNO_3 , закрытые или открытые системы	10-20	24-32
Объекты с органической матрицей (микрокомпоненты)	8-16	HNO_3 , закрытые системы	10-20	24-64
Биологические объекты, определение азота по Кьельдалю	2-6	H_2SO_4 , открытые системы	3-6	20
Оксид алюминия	24	H_2SO_4 , H_3PO_4 , закрытые системы	40	36
Стали	1	HCl , HF , HNO_3 , закрытые системы	1-2	45
Почвы, пыли	8	HF , HNO_3 , закрытые системы	20	24
Особо чистые вещества	8-24	HF , HNO_3 , закрытые системы	12	40-120
Сточные воды	6	HNO_3 , закрытые системы	10	60

Первая публикация по МВ разложению

Бытовая МВ печь, модифицированная для защиты от коррозии.
0,5 г образца, смесь $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ (4:1), 15 мин (12 образцов)

Bovine Liver (SRM 1577)

	<u>Найдено</u>	<u>Атт. (мг/г)</u>
Zn	131	130 ± 10
Cu	194	193 ± 10
As	0.04	(0.05)
Se	1.0	1.1 ± 0.1
Co	0.22	(0.18)

Orchard Leaves (SRM 1571)

	<u>Найдено</u>	<u>Атт. (мг/г)</u>
Zn	26	25 ± 3
Cu	11.6	12 ± 1
Pb	44	45 ± 3
As	9.0	11 ± 3
Se	0.08	0.08 ± 0.01
Ni	1.3	1.3 ± 0.2
Cr	2.4	(2.3)

Abu-Samra A., Morris J.S., Koirtyohann S.R. Wet Ashing of some Biological Samples in a Microwave Oven //Analytical Chemistry. 1975. V. 47. # 8. p. 1475-1477.

AAS определение (SRM Tort 1 - Lobster)

МВ подготовка (ppm)		Аттестовано (ppm)	
Al	22.2 ± 1.3	24.6	± 2.2
Cd	27.5 ± 2.0	26.3	± 2.1
Co	0.4 ± 0.03	0.42	± 0.05
Cr	2.2 ± 0.4	2.4	± 0.6
Cu*	390.0 ± 4.0	439.0	± 22.0
Fe*	181.0 ± 16.0	186.0	± 11.0
Mn	20.9 ± 1.4	22.4	± 1.0
Ni	2.0 ± 0.2	2.3	± 0.3
Pb	8.7 ± 1.3	10.4	± 2.0
Se	7.1 ± 0.2	6.88	± 0.47
Zn*	166.0 ± 4.0	177.0	± 10.0

* ПААС определение, остальные – ЭТААС, n=5

Analyst, January 1988, Vol 113, Dr. Ralph Sturgeon, Nat'l Res Council of Canada

Закрытая МВ система – Открытая система

Citrus Leaves (SRM 1572)

	МВ ^a	HNO ₃ -HClO ₄ ^b	Аттестовано
	(мг/г)	(мг/г)	(мг/г)
Ca	30.9	30.1	31.6 ± 1.0
Cu	16.0	17.0	16.5 ± 1.0
Fe	80.6	87.6	90.0 ± 10.0
K	17.4	16.7	18.2 ± 0.6
Mg	5.7	5.3	5.8 ± 0.3
Mn	21.9	---	23.0 ± 2.0
P	1.2	1.3	1.3 ± 0.2
Zn	28.3	28.9	29.0 ± 2.0

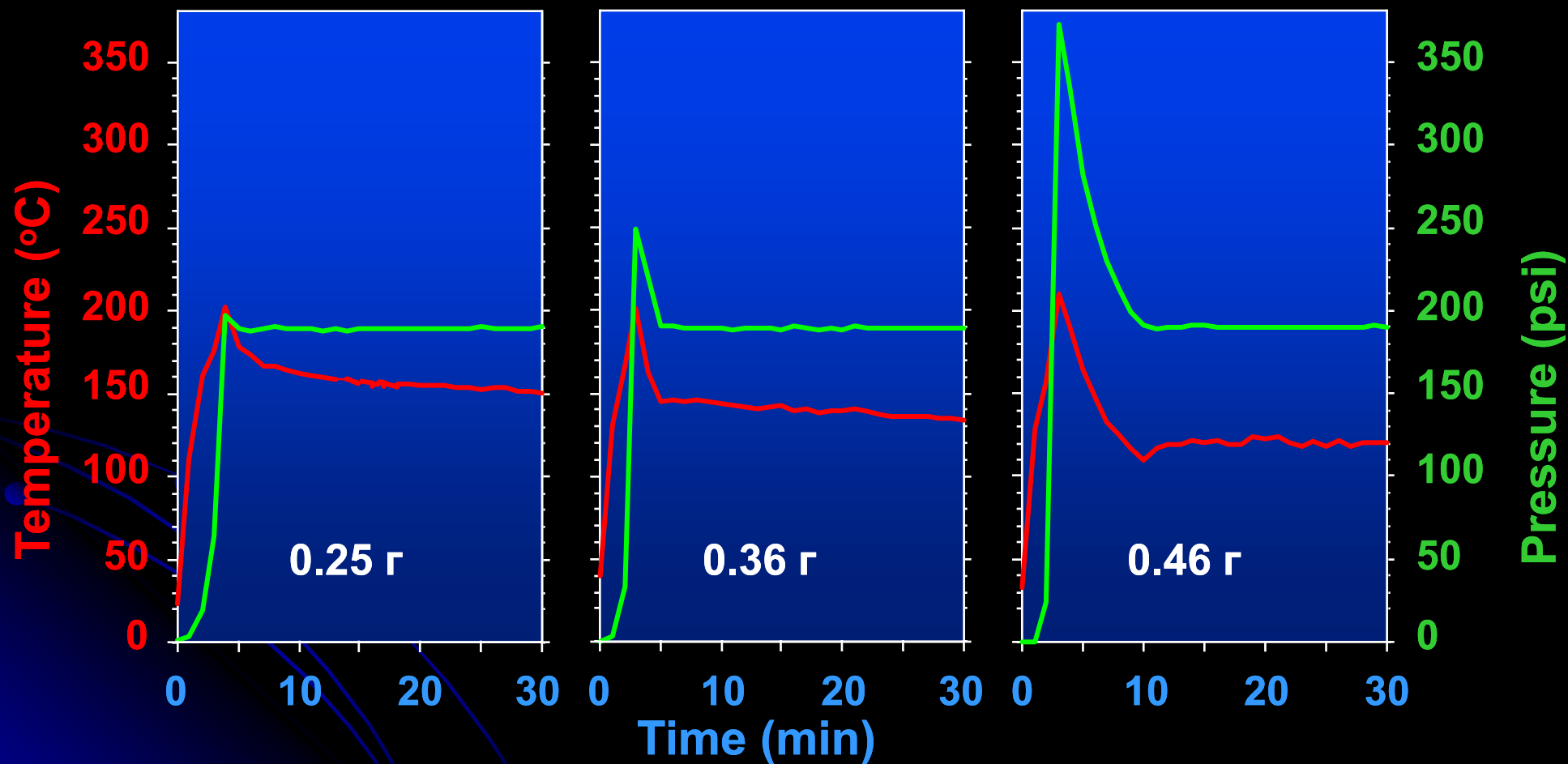
a. 5 мл HNO₃, 2 мл HCl, общее время: 22.5 мин

b. 8-13 ч

a, b Среднее из 3-х определений

Analytical Chemistry, Vol. 60, No. 19, 1 Oct. 1988, Gwen M. Schelkoph, USDA

Зависимость температуры и давления в системе при кислотном разложении от навески образца (**Conostan Oil**)



6 сосудов (10 мл HNO_3 , MDS Series Unit, 620 БТ)

Сравнение традиционной и микроволновой экстракции

Образец	Определяемое вещество	Концентрация (% сухого)	
		Традиционный	Микроволновой
Бобы			
K-26	Vicine	0.84	1.40
K-1		0.70	1.07
K-1/1		0.63	0.98
K-1/2		0.60	0.80
Хлопковая нитка			
USA-1	Gossypol	0.69	2.00
USA-2		0.62	1.65
SU-1		0.49	1.44

Source: Journal of Chromatography, 371, (1986) 299-306

Определение % жира в Cotton Fibers гравиметрическим методом

Микроволновая экстракция:

Навеска: 1 г

20 мин

50 мл C_2H_5OH

100 °C

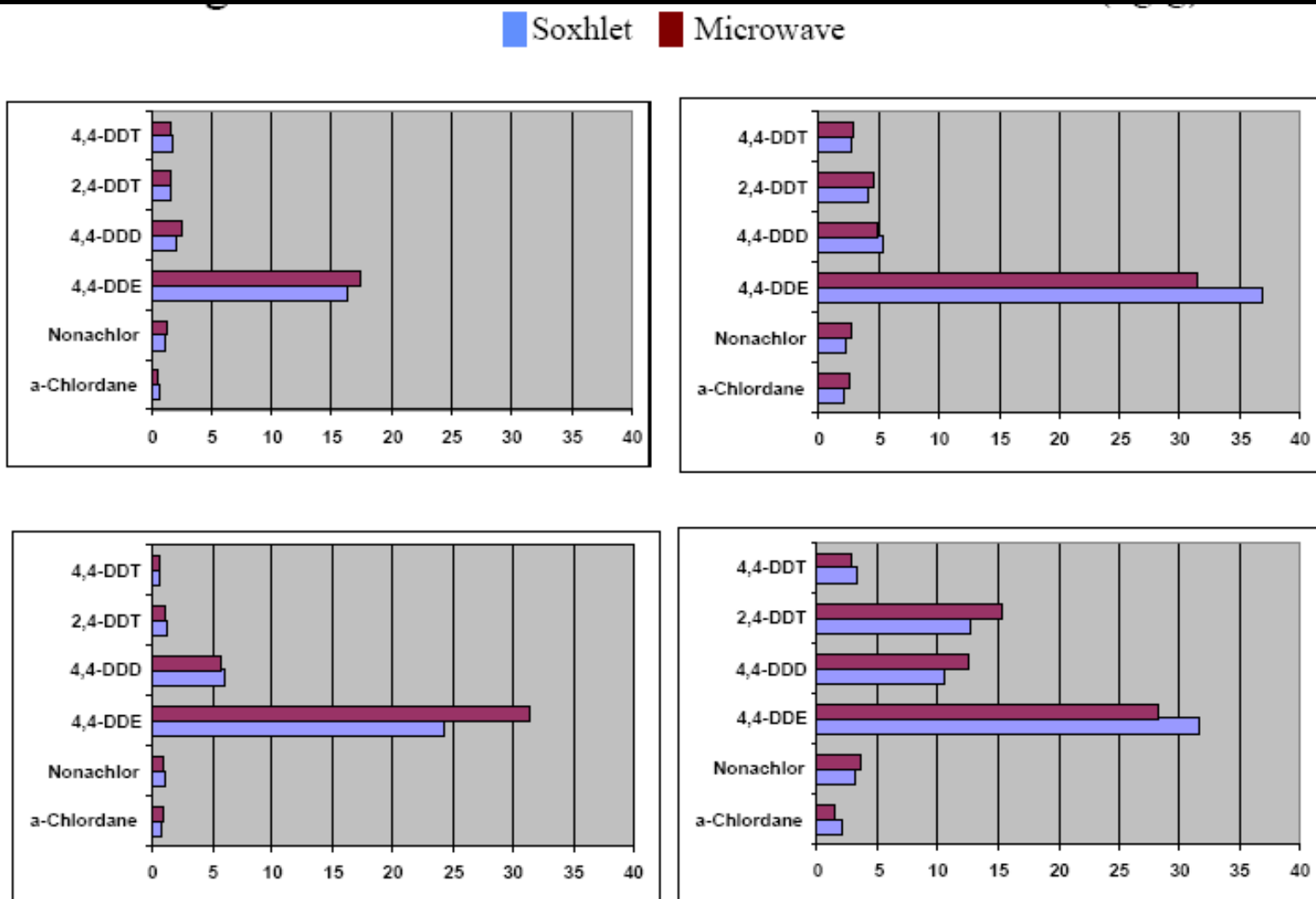
Найдено: 0.50%

Метод Сокслета:

4-5 ч

Найдено: 0.48%

Содержание пестицидов в рыбе (нг/г)



Courtesy Water Research Institute, University of Maine

Инструментальная пробоподготовка – основа схем анализа нового поколения

Высокая эффективность (экспрессность) и **универсальность** (расширение круга определяемых компонентов и анализируемых объектов), высокая производительность, сокращение расхода реактивов и потребления энергии

- **Расширение возможностей традиционных методов** (спектрофотометрических, люминесцентных, электрохимических, гравиметрических) и **повышение потенциала имеющегося оборудования**

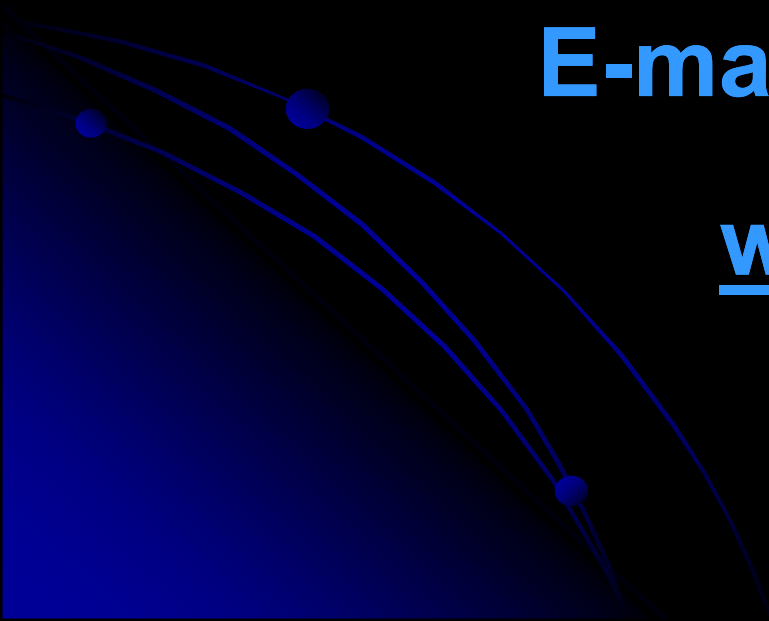
ДЕМО-ЦЕНТР

ООО «Интераналит», ГЕОХИ РАН

Тел.: (495) 221 19 61

E-mail: info@analyt.ru

www.analyt.ru



БЛАГОДАРЮ ЗА ВНИМАНИЕ!

По всем вопросам обращаться в ООО «Химмед»

Адрес: 115230, г.Москва, Каширское шоссе, д.9, корп.3

Тел.: (495) 728-4192, 742-8265/66, (499) 613-2964,

Факс: (495) 742-8341

E-mail : mail@chimmed.ru

www.chimmed.ru