

СОВРЕМЕННЫЕ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ПОЧВ

Лекция 1

Развитие аналитической базы в области контроля за состоянием окружающей среды

- **Постоянно растущее внимание к состоянию окружающей среды**
- **Расширение набора контролируемых параметров состояния окружающей среды**
- **Необходимость рутинного (*постоянного, экспрессного и недорогого*) контроля за большим набором показателей**
- **Переход от вещественного (валового) анализа к компонентному**

Развитие аналитической базы в области контроля за состоянием окружающей среды

- **Необходимость повышения чувствительности и уровня детектирования (определение *следовых концентраций*, *trace analysis*, $10^{-4}\%$, *ppm*)**
- **Разработка новых методов в области анализа объектов окружающей среды**
- **Усложнение ранее существовавших методов в области анализа объектов окружающей среды**
- **Адаптация методов анализа биообъектов и продуктов питания к области анализа объектов окружающей среды**

Требования к современным аналитическим методам

- **Экспрессность**
- **Мультикомпонентность**
- **Высокая точность на качественном и количественном уровне**
- **Высокая чувствительность**
- **Высокая воспроизводимость**



- **Низкая цена**

Направления развития аналитической базы

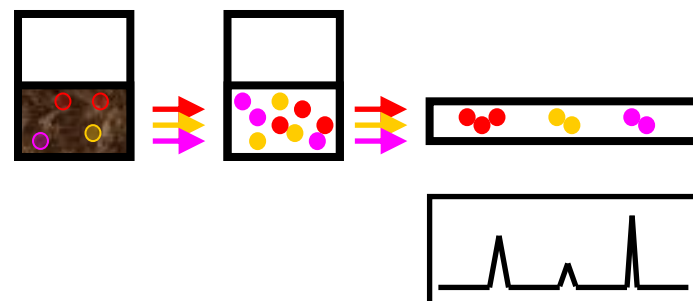
Развитие методов
детектирования
целевых веществ

- **снижение предела детектирования**
- **повышение селективности идентификации**
- **повышение универсальности детектирования**



Гибридные (тандемные) методы

Развитие методов
выделения целевых
веществ из матрицы и
последующего
разделения



Почва как объект химического анализа



- Гетерофазность
- Высокая сорбционная способность
- Варьирование состава почв разных типов
- Интерференционный эффект матрицы



*Прямые методы анализа
(без выделения)*



Пробоподготовка

Классификация методов пробоподготовки

Экстенсивные (conventional)

- низкий уровень автоматизации
- большой расход реагентов
- высокие затраты времени
- высокая доля ручного труда
- высокая опасность для здоровья аналитика
- + использование простого и дешевого оборудования
- низкая стоимость ?
- возможность выполнения в любой средней лаборатории
- ↓
- используются в качестве арбитражных

Инструментальные (instrumental)

- + высокая (или полная) автоматизации
- низкий расход реагентов
- низкие затраты времени
- низкая доля ручного труда
- снижение уровня токсической нагрузки на аналитика
- высокий уровень воспроизводимости получаемого результата
- высокая стоимость оборудования
- необходимость высококвалифицированного технического обслуживания
- высокие требования к состоянию лаборатории
- высокая стоимость ?

Классификация методов пробоподготовки

Неорганический анализ почв

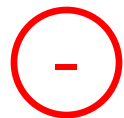
- **деструктивные методы, направленные на максимальное разрушение матрицы**
- **методы селективного извлечения из матрицы фракций**
- **методы определения металл-органических соединений
(Hg, As, Pb, Sn)**

Органический анализ почв

- **методы, направленные на максимально полное извлечение целевой органической фракции**
- **методы, направленные на максимально селективное извлечение компонента или группы компонентов из почвы**

Методы пробоподготовки в неорганическом анализе

Сухое озоление



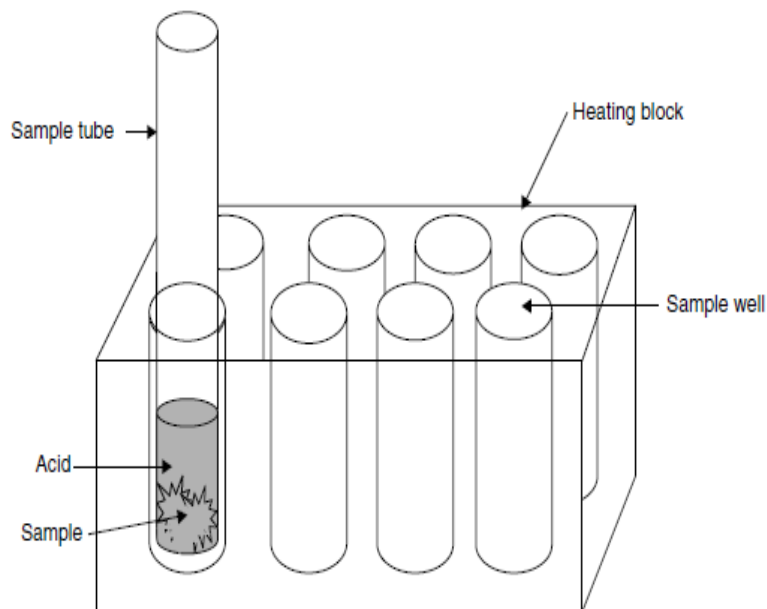
- потери за счет улетучивания
- невозможность озоления некоторых материалов
- трудности с растворением золы
- высокий риск загрязнения пробы

Кислотное разложение

- HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , HClO_4 , HF

Методы пробоподготовки в неорганическом анализе

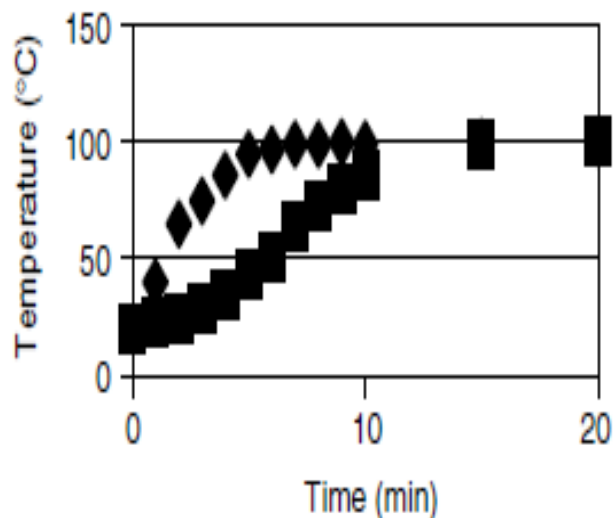
Система для кислотного разложения при нагревании (*Hot-plate digester*)



- **Tecator**
- **Foss**
- **CEM**

Методы пробоподготовки в неорганическом анализе

Системы для микроволнового разложения

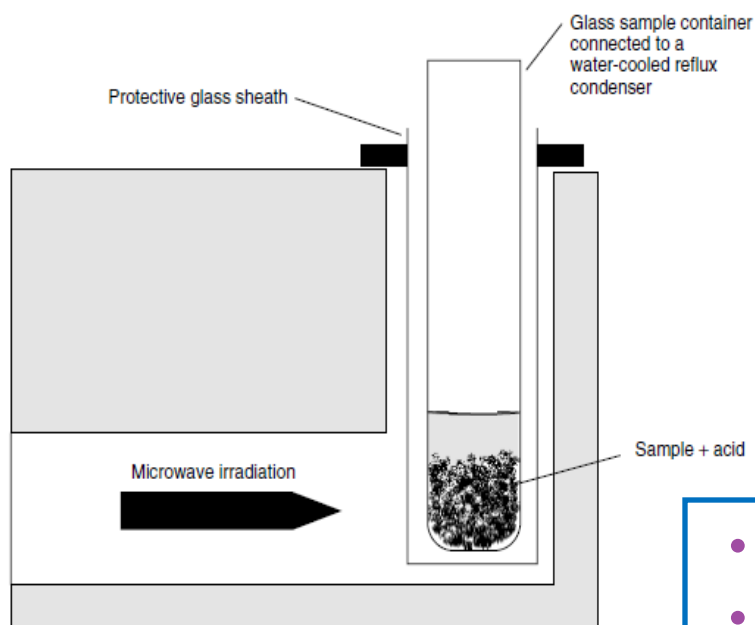


*Изменение градиента
нагрева при
микроволновом
разложении*

- **Системы с открытым фокусом**
STAR
(Simultaneous Temperature Accelerated Reaction)
- **Системы разложения под давлением (в закрытых сосудах)**
MARS
(Microwave Accelerated Reaction System)

Системы для микроволнового разложения с открытым фокусом

STAR (Simultaneous Temperature Accelerated Reaction)

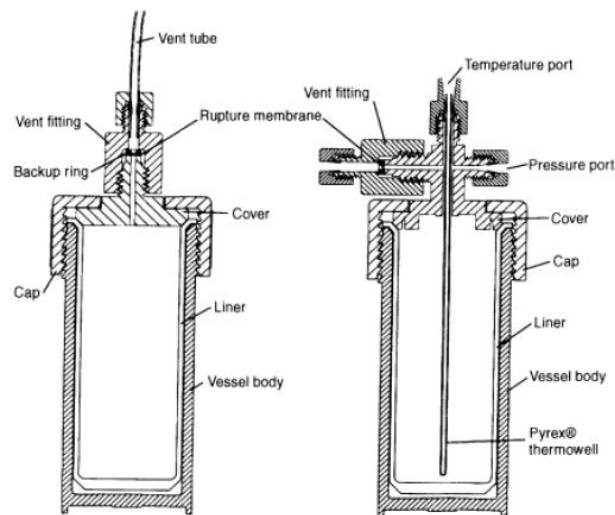
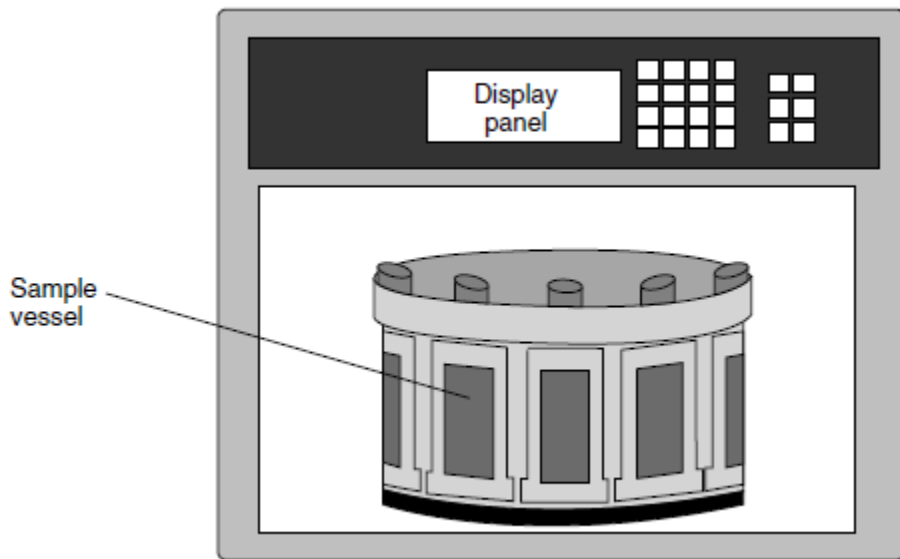


- Milestone
- Sineo
- CEM
- Prolabo



Системы для микроволнового разложения под давлением

MARS (Microwave Accelerated Reaction System)



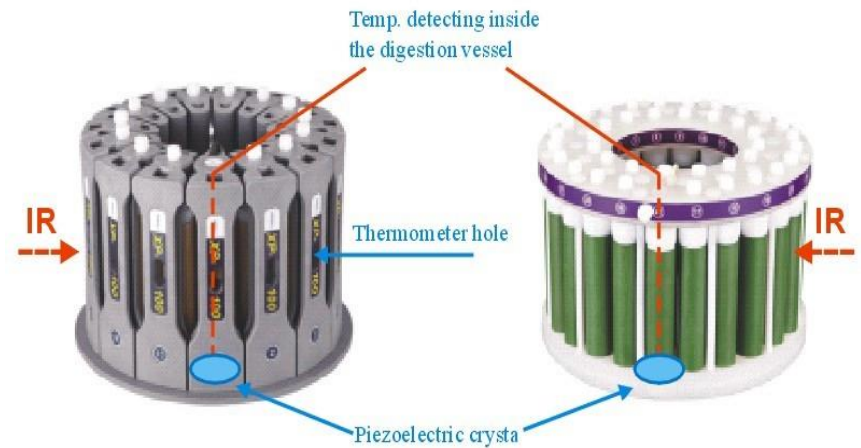
- *энергия 1500Вт*
- *частота 2450МГц*
- *T до 300°C*
- *давление до 800psi*



- *14 экстракционных ячеек*
- *система сброса избыточного давления Auto Vent Plus*
- *контроллер утечек*

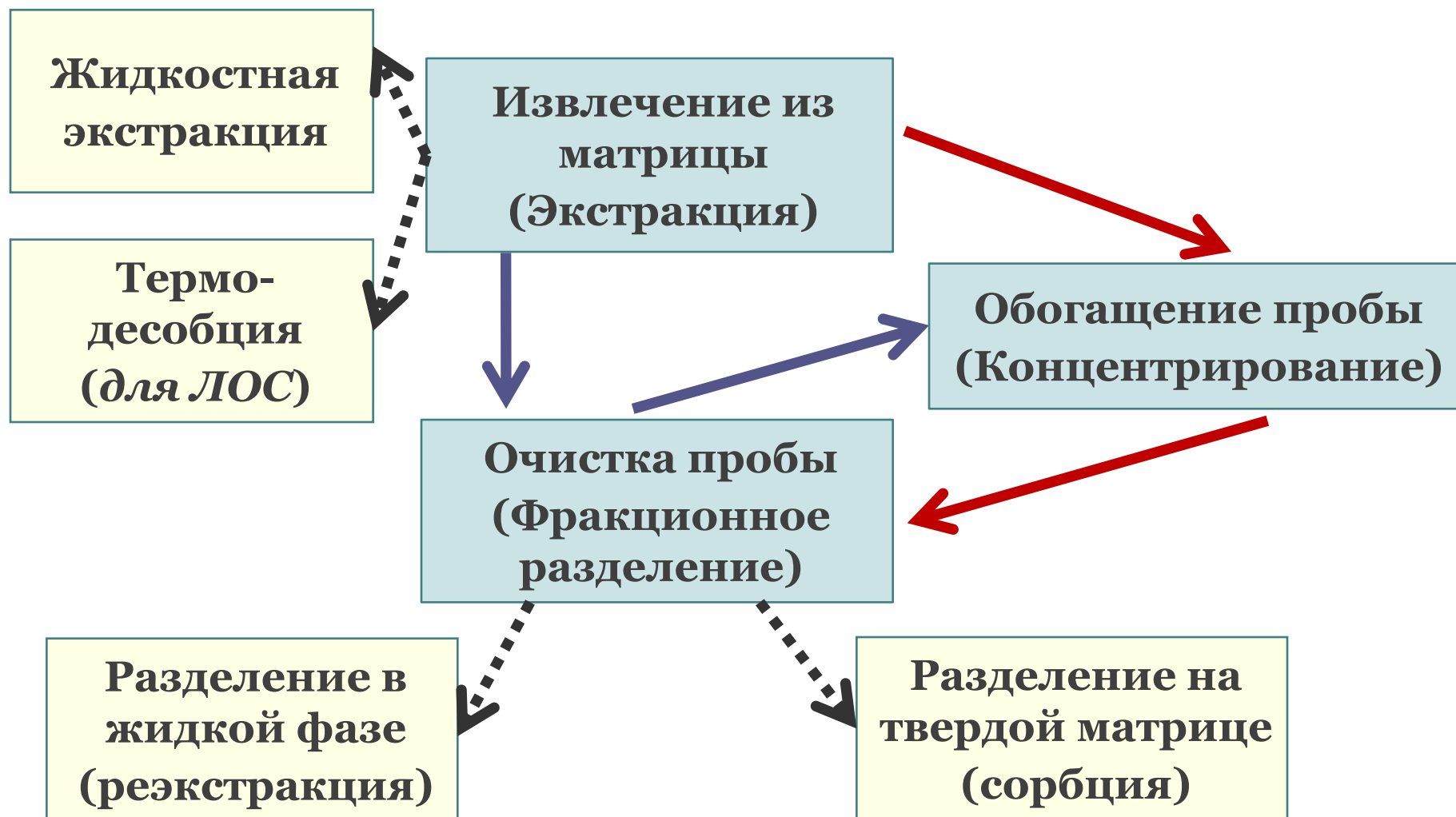
Системы для микроволнового разложения под давлением

MARS (Microwave Accelerated Reaction System)



- Milestone
- Sineo
- CEM
- Prolabo

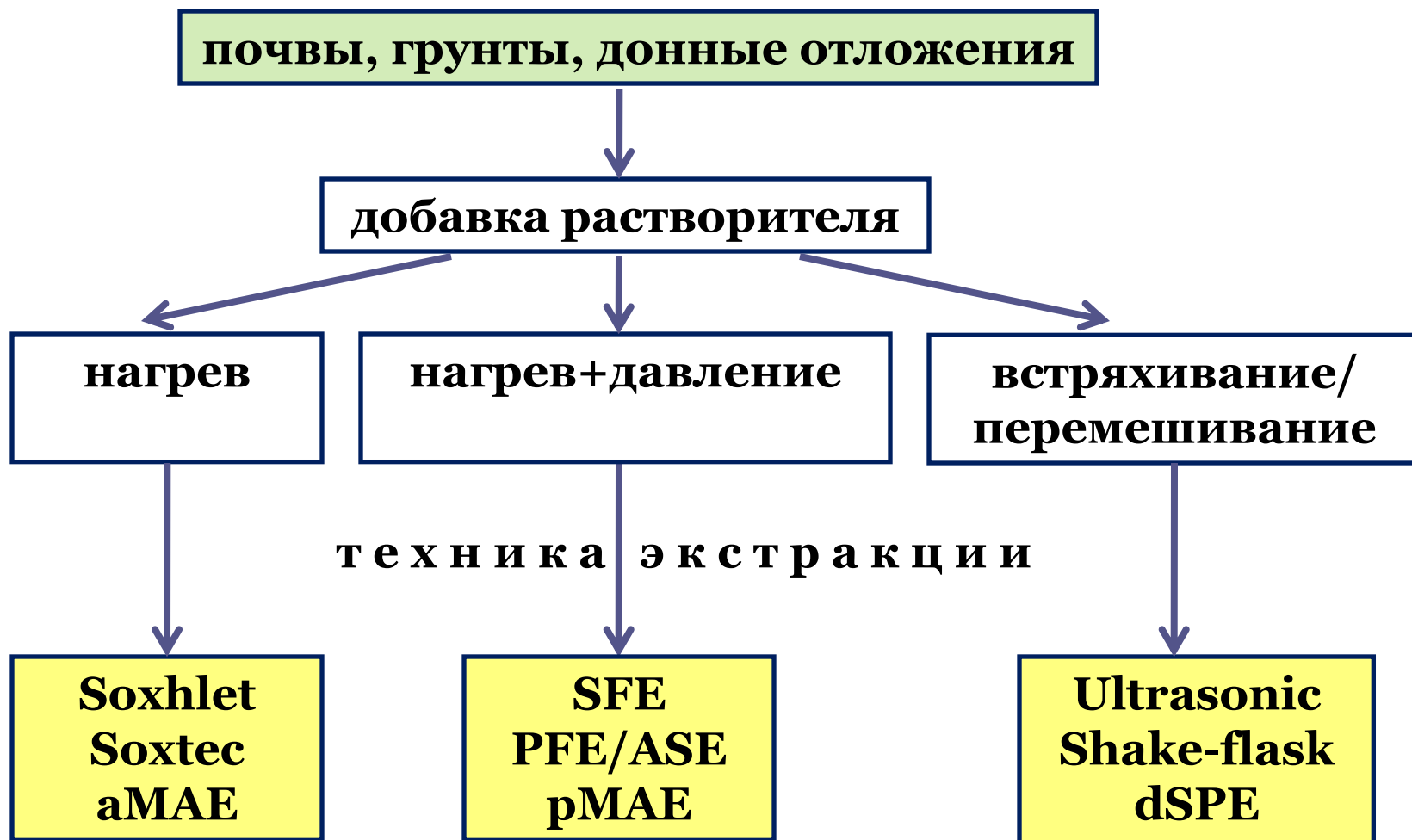
Методы пробоподготовки в органическом анализе



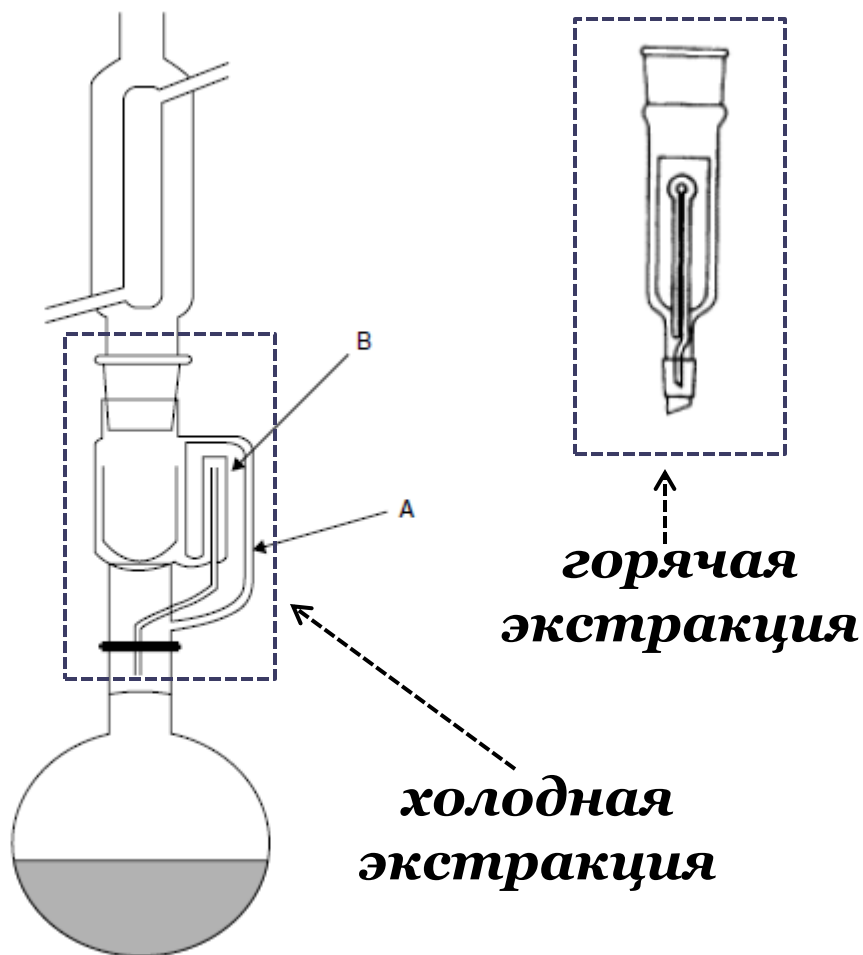
Методы жидкостной экстракции в органическом анализе

- **Soxhlet (Soxhlet extraction)** - жидкостная экстракция в аппарате Сокслета
- **Soxtec (Automated Soxhlet extraction)** - автоматизированная экстракция по Сокслету
- **aMAE (Atmospheric Microwave-assisted extraction)** - экстракция в открытом микроволновом поле
- **SFE (Supercritical fluid extraction)** - сверхкритическая флюидная экстракция
- **PFE/ASE (Pressurized fluid (liquid) extraction/Accelerated solvent extraction)** - Ускоренная экстракция растворителями/субкритическая экстракция
- **pMAE (Pressurized Microwave-assisted extraction)** - экстракция в микроволновом поле под давлением
- **Ultrasonic (Ultrasonic extraction/Sonification)** - жидкостная экстракция с ультразвуковой обработкой
- **Shake-flask (Shake-flask extraction)** – жидкостная экстракция при встряхивании/статическая экстракция
- **dSPE (Dispersive solid phase extraction)** – экстракция диспергированием в твердой фазе

Методы жидкостной экстракции в органическом анализе



Экстракция по Сокслету

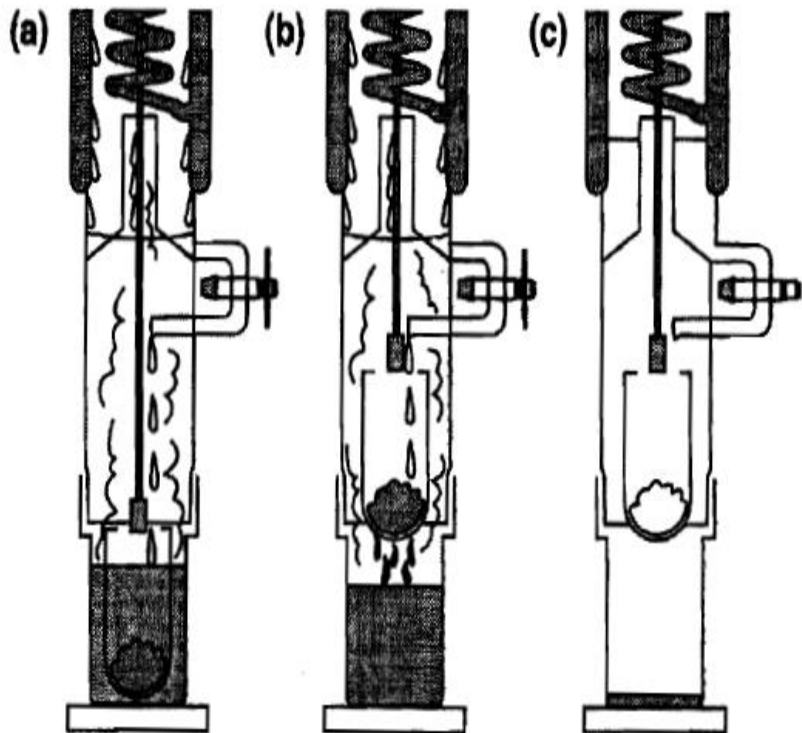


- **количество циклов обработки растворителем - 4 в час**
- **время экстракции - 6, 12, 18, 24 часов**

Арбитражная методика

Экстракция по Сокслету

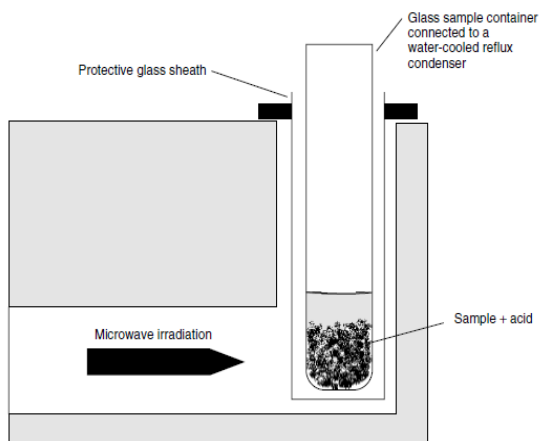
Soxtec (Automated Soxhlet extraction)



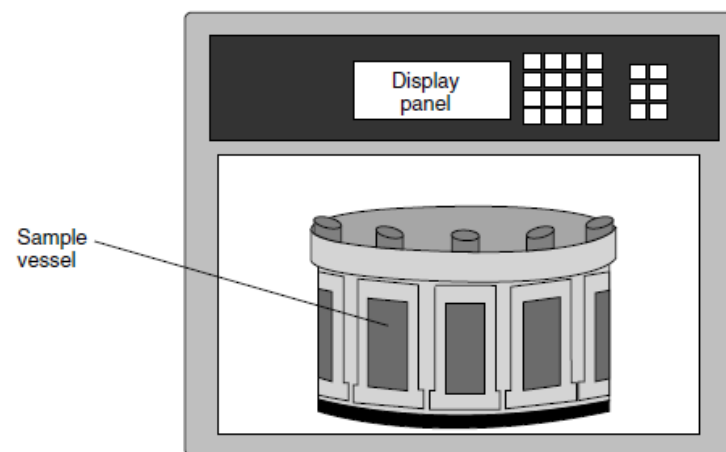
- **Tecator**
- **Foss**
- **VELP**

Экстракция в микроволновом поле

aMAE
(Atmospheric
Microwave-assisted
extraction)



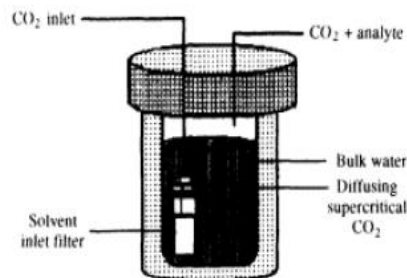
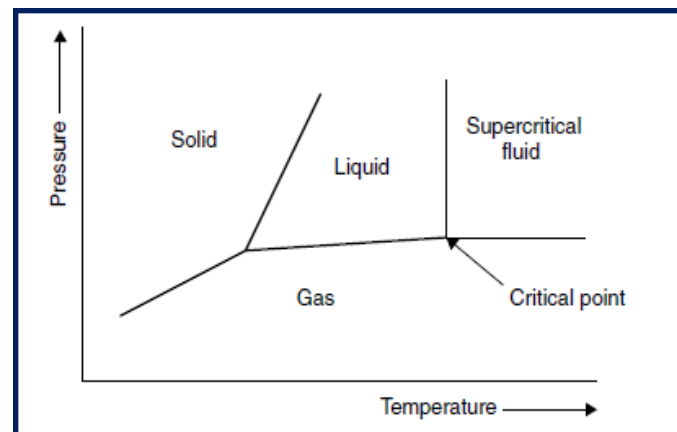
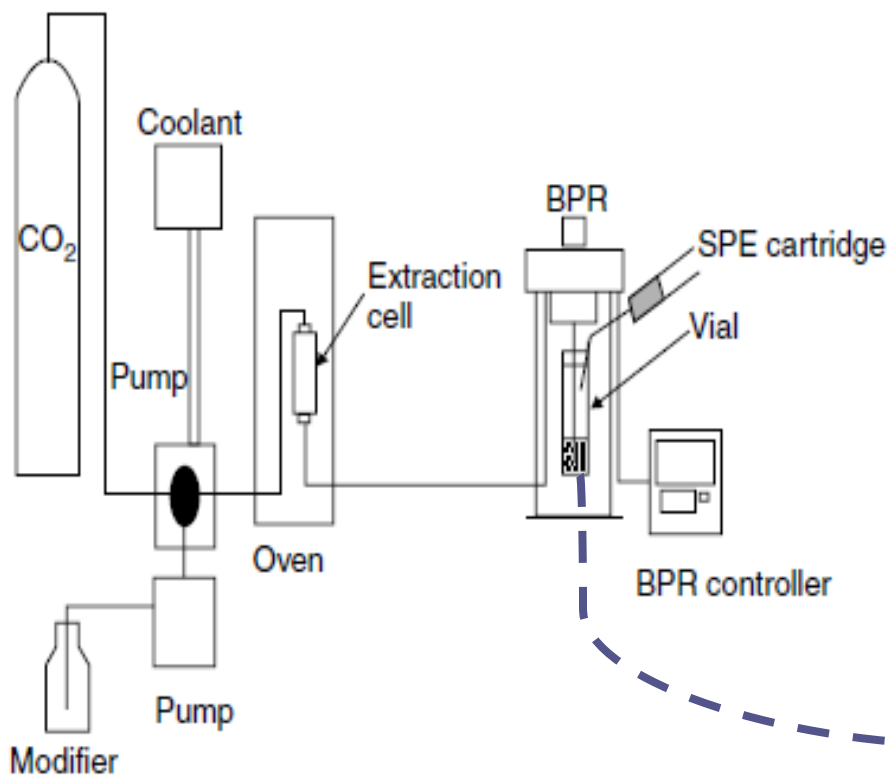
pMAE
(Pressurized
Microwave-assisted
extraction)



- *невозможность работы с неполярными растворителями*

Сверхкритическая флюидная экстракция

SFE (Supercritical fluid extraction)



Сверхкритическая флюидная экстракция

SFE (Supercritical fluid extraction)

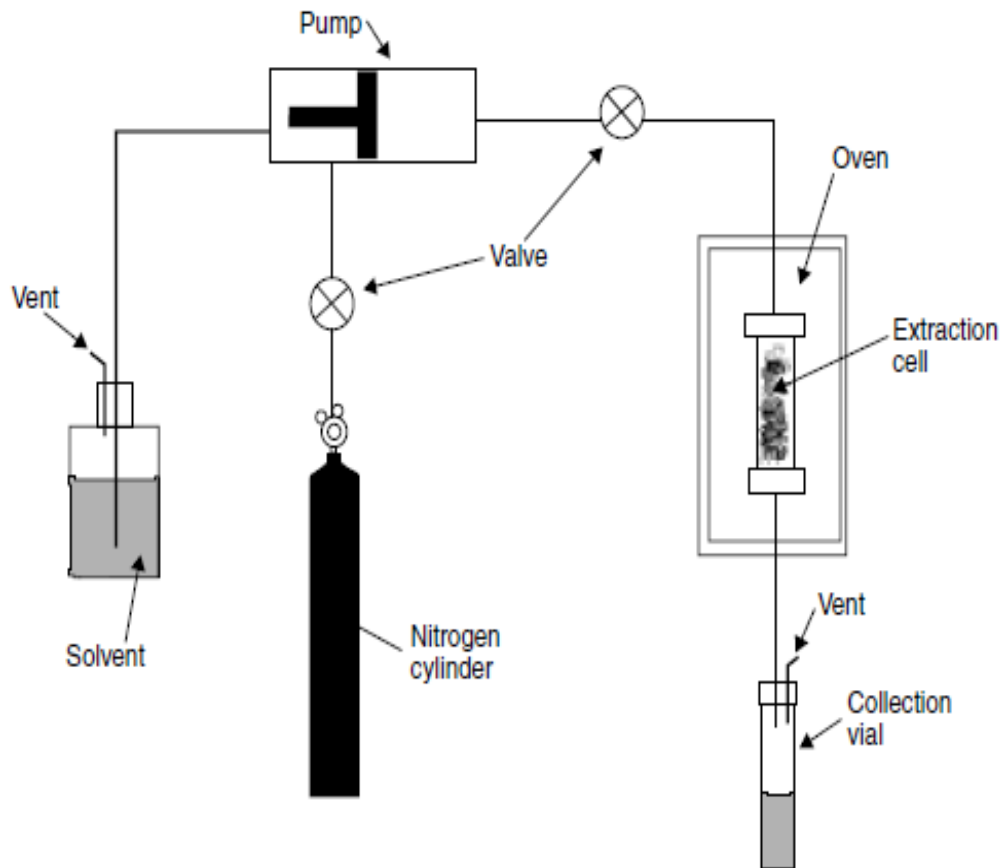


- *давление – 20-35МПа*
- *температура – 50-250°C*
- *скорость потока CO₂ - 1-2мл/мин*
- *10% добавки модификатора*
- *статическая выдержка – 5-15мин*
- *динамическая экстракция 5-60мин*
- *растворитель-коллектор – 3-5мл при 5°C*

- Agilent
- Waters
- Supelco
- ASI
- Suprex
- SFI

Субкритическая экстракция растворителями

ASE (Accelerated solvent extraction)



Давление

- растворитель остается жидким выше температуры кипения
- более узкие поры в матрице становятся доступными для проникновения растворителя

Температура

- повышается растворяющая способность экстрагента
- повышается скорость диффузии в матрицу
- снижается вязкость и поверхностное натяжение растворителя
- нарушаются сорбционные межмолекулярные взаимодействия между активными местами матрицы и молекулами аналита

Субкритическая экстракция растворителями

ASE (Accelerated solvent extraction)



- *давление – 1000-3000psi*
- *температура – 50-200°C*
- *преднагрев – 5-10мин*
- *статическая выдержка – 5-60мин*
- *промывка растворителем*
- *продувка инертным газом (N₂)*

- **Dionex**
- **ASI**

Сравнение современных методов экстракции органических соединений из почв

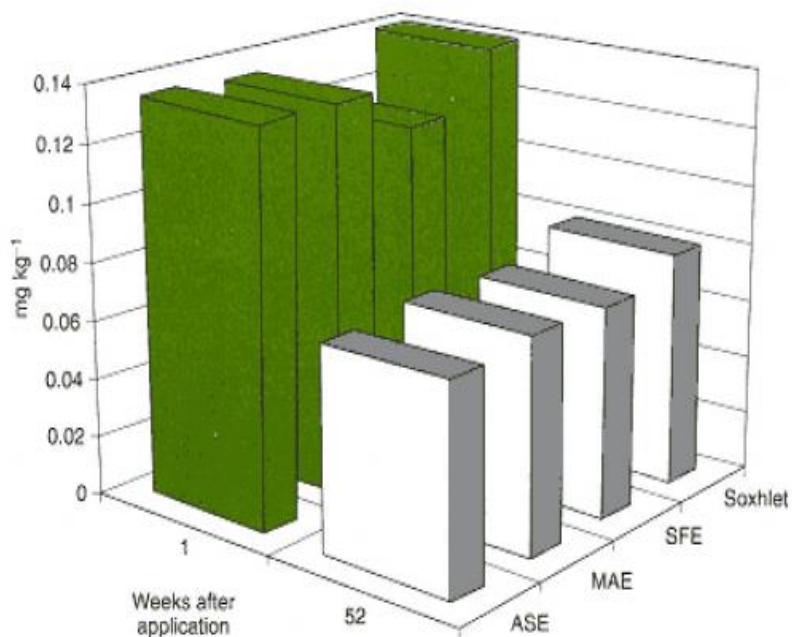


Figure 10.14

Hexaconazole from weathered Canadian soil (sandy clay soil).
From Frost *et al.*, *Analyst*, **122** (1997) 895

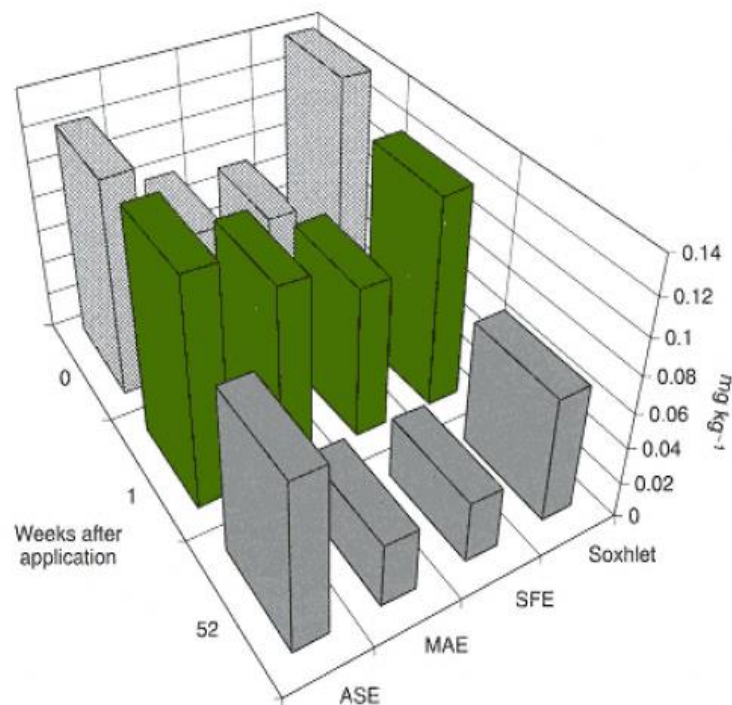


Figure 10.15

Hexaconazole from weathered Canadian soil (sandy loam soil).
From Frost *et al.*, *Analyst*, **122** (1997) 895

Сравнение современных методов экстракции органических соединений из почв

Название метода	Жидкостная экстракция в аппарате Сокслета	Сокстэк (автоматизированная экстракция по Сокслету)	Жидкостная экстракция с ультразвуковой обработкой	Сверхкритическая флюидная экстракция	Экстракция в микроволновом поле	Ускоренная экстракция растворителями (субкритическая экстракция)
Название на английском языке	Soxhlet extraction	Soxtec; Automated Soxhlet extraction	Ultrasonic extraction; Sonification	Supercritical fluid extraction (SFE)	Microwave-assisted extraction (MAE)	Accelerated solvent extraction (ASE); Pressurized fluid (liquid) extraction (PFE)
Экстрагируемые органические соединения	среднелетучие, нелетучие органические вещества; ПАУ; ПХБ; диоксины; фураны; хлорсодержащие пестициды и гербициды	среднелетучие, нелетучие органические вещества; ПХБ; хлорсодержащие пестициды и гербициды	среднелетучие, нелетучие органические вещества; ПАУ; ПХБ; хлорсодержащие пестициды	среднелетучие УВ; ПАУ; ПХБ; хлорсодержащие пестициды	окисленные органические вещества; ПАУ; ПХБ; хлорсодержащие пестициды; органо-металлические соединения	легколетучие, среднелетучие, нелетучие органические вещества; ПАУ; ПХБ; диоксины; фураны; хлор- и фосфорсодержащие пестициды и гербициды

Сравнение современных методов экстракции органических соединений из почв

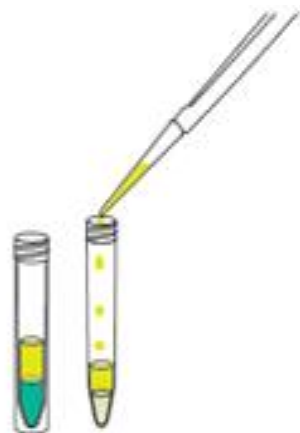
Название метода	Soxhlet	Soxtec	Sonification	SFE	MAE	ASE
Время экстракции	4-24 часа (обычно 20ч)	2-5 часа	3-5 обработок по 3-15 минут	30-60 минут	5-15 минут	15-20 минут
Расход экстрагента	250-500мл	40-50мл	150-300мл	10-30мл	40-50мл	15-25мл
Размер образца	больше 10г	больше 10г	до 5г	больше 1г	до 5г	от 0.5г; возможно больше 10г
Возможности автоматизации	не автоматизирован; отдельная многократная экстракция каждого образца	полная автоматизация; одновременная экстракция 2-6 образцов	не автоматизирован; отдельная экстракция каждого образца	полная автоматизация; одновременная или последовательная экстракция до 6 образцов	частично автоматизирован; одновременная экстракция до 12 образцов	полная автоматизация; одновременная или последовательная экстракция до 24 образцов
Сложность метода	простой	простой	высокая доля ручного труда	сложное обслуживание оборудования	относительно простой	простой
Стоимость метода	очень недорогой	недорогой	относительно недорогой	высокая цена оборудования	средняя цена оборудования	высокая цена оборудования

Сравнение современных методов экстракции органических соединений из почв

Название метода	Soxhlet	Soxtec	Sonification	SFE	MAE	ASE
Особенности применения	для зарубежных методик используется в качестве арбитражного метода	автоматизированная версия экстракции по Сокслету	считается менее надежным по сравнению с экстракцией по Сокслету	проблемы при адаптации методик из-за сложности подбора условий	отсутствовали коммерческие модели для органической экстракции до 1990х гг	самый новый продукт на рынке (первая модель запатентована в 1995г)
Основные проблемы при работе	большой расход растворителей мало возможностей для варьирования условий; экстракции	мало возможностей для варьирования условий; экстракции	большой расход растворителей; отсутствие автоматизации	сильное влияние эффекта матрицы; высокая цена оборудования	использование только полярных растворителей; требуется фильтрация экстрактов	высокая цена оборудования
Фирмы-поставщики оборудования	-	Tecator, Foss	-	Agilent, Waters, Supelco, ASI, Suprex	CEM, Prolabo, Milestone, Sineo	Dionex, ASI
Наличие методик анализа почвы	EPA, EC РФ (Госреестр)	EPA, EC	EPA, EC РФ	EPA.	отсутствуют для органических соединений	EPA

Экстракция диспергированием в твердой фазе

dSPE (Dispersive solid phase extraction)



Avoid Leaky Tubes
Our tubes are designed to seal completely

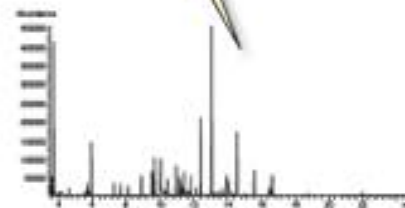


Shake
dSPE tube for 30 seconds.



Centrifuge
dSPE tube for 5 minutes.

Cleaner Extracts
roQ kits contain low extractable centrifuge tubes reducing background noise in chromatograms



Analyze
supernatant by GC or HPLC.

Add
supernatant from extraction procedure into a roQ™ dSPE tube.

Метод **QuEChERS**
(**Quick Easy Cheap Effective Rugged Safe**)

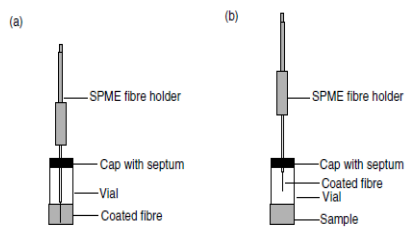
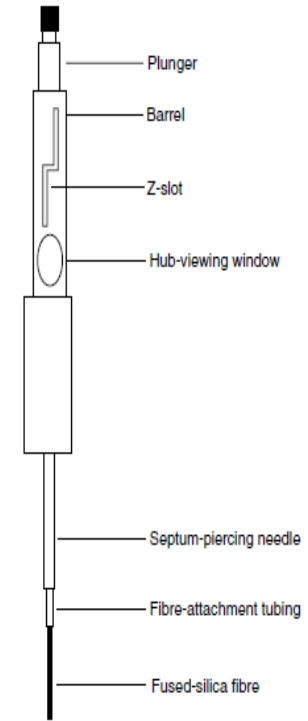
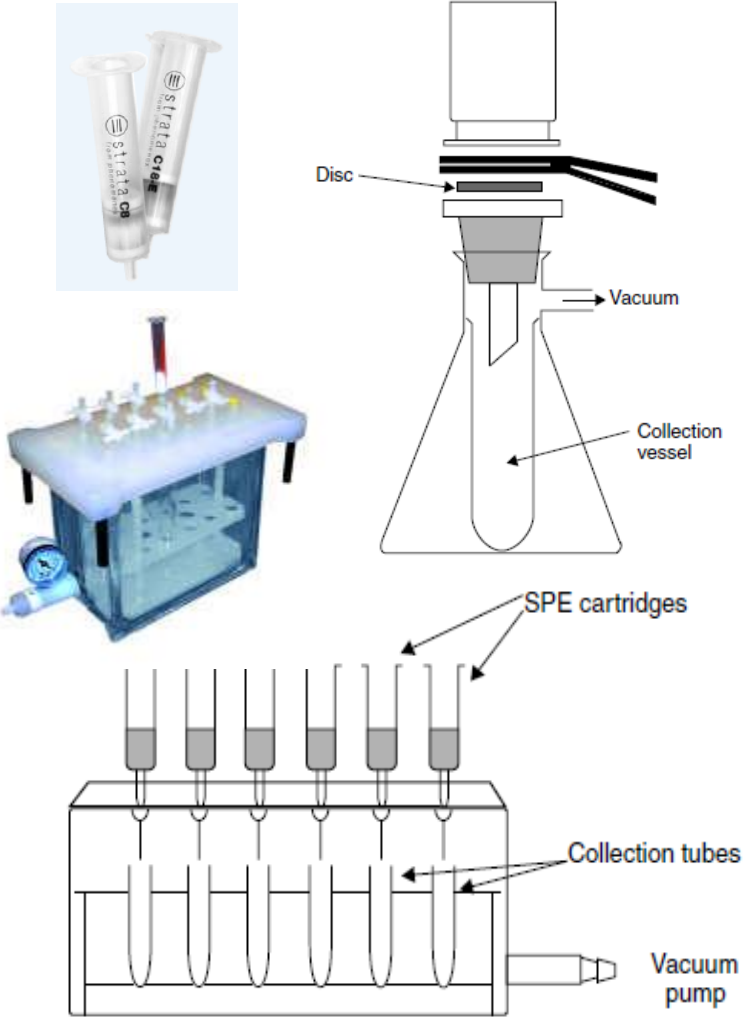


Методы очистки и концентрирования в органическом анализе

SPE (Solid phase extraction)

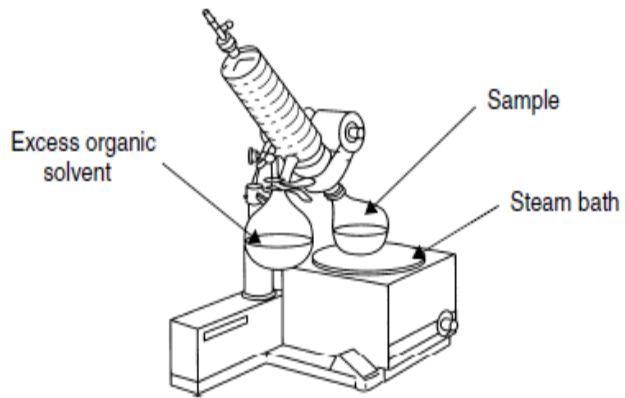
SPME (Solid phase microextraction)

**Автоматическая система для твердофазной экстракции
AutoTrace SPE**

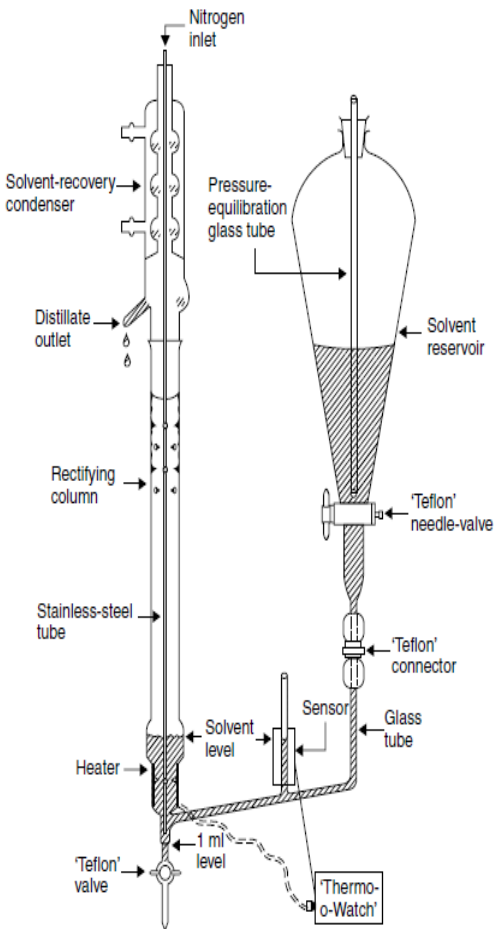


Методы очистки и концентрирования в органическом анализе

Роторный испаритель



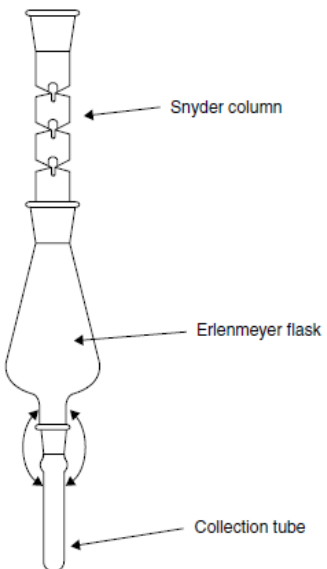
**EVACS
(Automatic evaporative concentration system)**



Упариватель растворителей Rocket

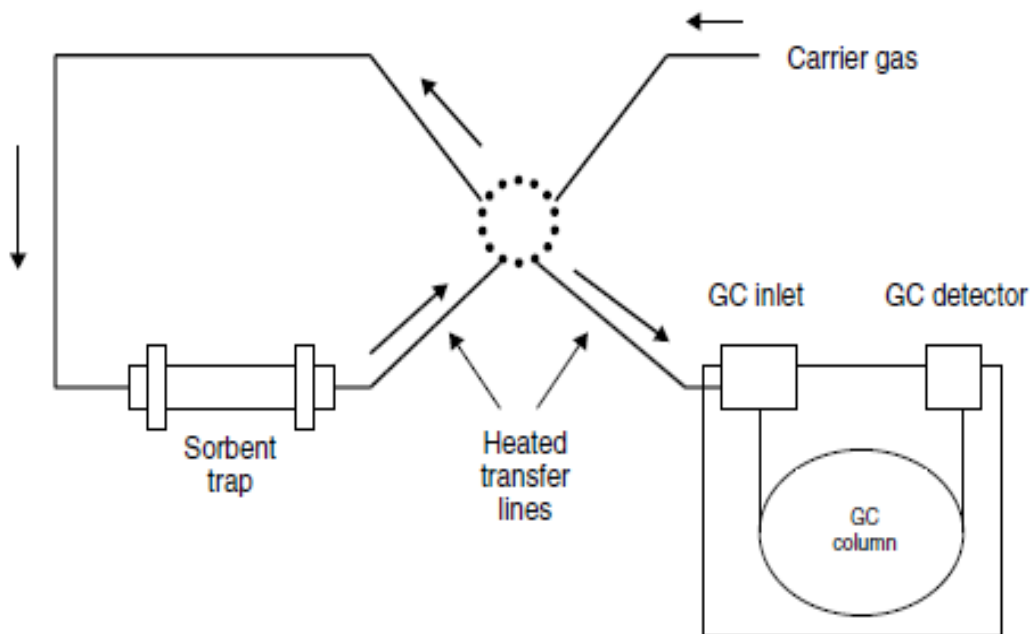


Аппарат Кудерна-Дэниша



Выделение из почвы летучих соединений

Термодесорбция (Thermal Desorption)

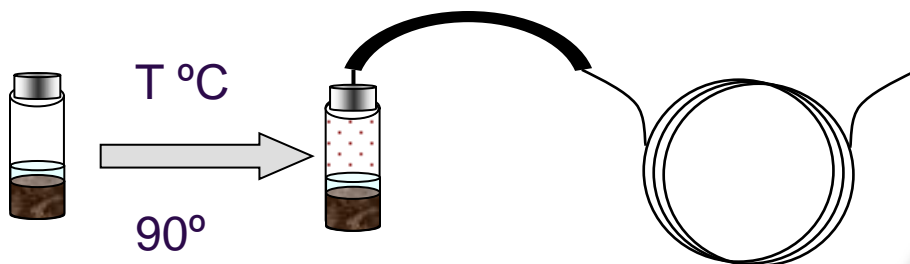


Используется только в сочетании с газохроматографическим детектированием

- Agilent
- Shimadzu
- Bruker
- Gerstel

Выделение из почвы летучих соединений

Парафазный анализ (Headspace Sampling)



Статический парафазный анализ

- *однократная экстракция*

Динамический парафазный анализ

- *многократная экстракция*
- *концентрирование ЛОС в сорбционной ловушке или криофокусирующем устройстве*

Используется только в сочетании с газохроматографическим детектированием



- Agilent
- Shimadzu
- Bruker

СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!

