МИКРОВОЛНОВАЯ ЭКСТРАКЦИЯ ДИОКСИНОВ
УСТРАНЕНИЕ ЭФФЕКТА ПАМЯТИ ПРИ ПРОБОПОДГОТОВКЕ

УДК 543.05
ВАК 02.00.02

Одна из важных задач охраны здоровья и окружающей среды – идентификация и количественный анализ диоксинов методами газовой хроматографии/масс-спектрометрии (ГХ/МС). Большинству методов пробоподготовки к такому анализу свойственен общий недостаток – эффект памяти экстракционных ячеек/сосудов. Решает проблему применение микроволновой автоклавной системы Milestone Ethos X с ротором fastEX24, в которой в качестве реакционных сосудов используются одноразовые стеклянные виалы. Конструкция ротора fastEX позволяет упростить процесс экстракции и обеспечивает высокую производительность при минимизации затрат.

Диоксины – одни из самых токсичных химических соединений, оказывающие серьезное воздействие на здоровье человека и экологию. Диоксины являются побочным продуктом различных промышленных процессов с участием хлора, например переработки отходов, производства пестицидов, отбеливания бумаги и пр. Этот класс веществ включает несколько сотен соединений, которые принято разделять на три больших подгруппы: полихлорированные дибензо-п-диоксины (ПХДД), полихлорированные дибензофураны (ПХДФ) и диоксиноподобные полихлорированные бифенилы (ПХБ). Большинство из них практически не подвержены разрушению в природной среде.

Идентификация и количественный анализ диоксинов методами газовой хроматографии/масс-спектрометрии (ГХ/МС) – одна из фундаментальных задач охраны здоровья и окружающей среды. Пробоподготовка к такому анализу с применением экстракции сложна и трудозатратна, прежде всего из-за высокой устойчивости соединений. Наиболее часто используются методы Сокслета, ультразвуковой экстракции, жидкостной экстракции под давлением и экстракции в автоклавах под воздействием микроволнового излучения. Однако большинству из этих методов свойственна достаточно серьезная проблема эффекта памяти экстракционных ячеек/сосудов. Высокая химическая стабильность и высокое сродство диоксинов и пластиков, из которых изготавливается большинство экстракционных сосудов, требуют длительной и тщательной процедуры очистки последних перед каждым применением.

Указанную проблему решает применение микроволновой автоклавной системы Milestone Ethos X с новым ротором fastEX24 (рис.1), в котором в качестве реакционных сосудов используются недорогие одноразовые виалы из стекла, помещаемые в реакторы под давлением. Такое инженерное решение предотвращает перекрестное загрязнение образцов и позволяет проводить одновременную экстракцию 24 образцов всего за 40 мин, исключая стадию предварительной очистки реакционных сосудов после предыдущего использования.

Рис.1. *Ротор fastEX24 микроволновой автоклавной системы Milestone Ethos X*

Процесс экстракции в микроволновой системе Milestone полностью соответствует методу US EPA 3546 (процедура экстракции в микроволновом поле нерастворимых или малорастворимых в воде органических соединений из почв, глин, осадков, шламов и твердых отходов при температуре 100–115°C и давлении 3–12 атм.). В случае недостаточной чувствительности хроматографического анализа использование стеклянных виал дает возможность увеличить массу навески образца до 30 г в каждом из 24 реакционных сосудов. Это значительно превышает возможности других экстракционных методов как по массе навески, так и по производительности.

ОБОРУДОВАНИЕ И МАТЕРИАЛЫ

Для экспериментальной проверки экстракции диоксинов из объектов окружающей среды, а также их идентификации и

Рис.2. *Подготовка образцов почвы*

Таблица 1. *Объем растворителя в зависимости от массы образца*

Масса образца, г	Объем растворителя, мл
до 10	25
10–20	35
20–30	50

Таблица 2. *Параметры микроволновой программы*

Этап	Время, мин	Мощность, Вт	Температура, °C
1	15	до 1600*	110
2	10	до 1600*	110

* Мощность подаваемого микроволнового излучения зависит от содержания влаги в образце и величины взятой навески

количественного анализа использовались следующее оборудование и расходные материалы:

- микроволновая лабораторная система Milestone Ethos X с ротором для экстракции fastEX-24 на 24 реакционных сосуда;
- одноразовые стеклянные виалы объемом 100 мл;
- газовый хроматограф с масс-спектрометрическим детектором;
- аналитические весы, микрошприцы;
- виалы для сбора экстрактов;
- стеклянная воронка для фильтрации, фильтры из стекловолокна;
- реагенты, специально предназначенные для анализа диоксинов, и экстракционные смеси на основе ацетона и гексана в соотношении 1:1 в соответствии с требованиями метода US EPA 3546;
- ангидрид сульфата натрия, силикагель и стекловолоконные или бумажные фильтры для фильтрации экстрактов;
- стандартные образцы диоксинов для калибровки ГХ/МС и внутренние стандарты для контроля стадии экстракции и/или хроматографического исследования.

Для анализа использовались стандарты песчаной почвы BCR-529, содержащие 12 диоксинов ПХДД и ПХДФ.

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ПРОЦЕДУРА

Навески образцов почвы отбирали на аналитических весах, помещали в стеклянные виалы на 100 мл и добавляли растворитель (табл.1), а также аликвоту внутреннего стандарта (рис.2). Далее сосуды были закрыты винтовыми крышками и помещены в ротор микроволновой системы. Программа для экстракции (табл.2) была выбрана из набора предустановленных в управляющем терминале системы Milestone Ethos X на основании данных о влажности пробы (рис.3). Подробная пошаговая процедура экстракции описана в методе US EPA 3546.

После завершения экстракции образцы отфильтровывали на стекловолоконном фильтре с использованием ангидрида сульфата натрия, виалы ополаскивали аликвотой растворителя. Экстракты и смывы были объединены для дальнейшего анализа.

Определение ПХДД и ПХДФ методом ГХ/МС проводили на полярных и неполярных колонках (табл.3) в соответствии с US EPA 3546.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате эксперимента была определена степень извлечения ПХДД и ПХДФ в процессе экстракции под

воздействием микроволнового поля, а также проверена эффективность использования одноразовых стеклянных виал для исключения перекрестного загрязнения между пробами.

В таблице 4 (стр. 98) представлены результаты извлечения различных диоксинов и значения холостого опыта – остаточного содержания диоксинов на стенках стеклянных виал. Приведенные данные свидетельствуют о высокой степени экстрагирования (80–120%) под воздействием микроволнового излучения. О хорошей воспроизводимости результатов параллельных анализов говорят низкие значения относительного стандартного отклонения. Так как для всех холостых опытов концентрации интересующего аналита были ниже 0,065 мкг/кг, можно сделать вывод, что использование для процесса экстракции в микроволновом поле ротора Milestone fastEX24 с одноразовыми стеклянными виалами позволяет полностью избежать эффекта памяти и перекрестного загрязнения между содержащими диоксины образцами почв и обеспечивает получение точных и воспроизводимых результатов экстрагирования и последующего анализа.

Таким образом, результаты эксперимента демонстрируют эффективность применения микроволновой системы Milestone Ethos X для подготовки проб к количественному определению экотоксикантов. При этом удается добиться минимального расхода растворителей, значительной экономии времени по сравнению с другими экстракционными методами, а также отсутствия эффекта перекрестного загрязнения проб.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Микроволновая система Milestone Ethos X позволяет проводить одновременную экстракцию диоксинов в 24 пробах. Общее время процесса от взвешивания до фильтрации составляет менее 1 ч, обеспечивая более высокую производительность, чем другие технологии экстрагирования на сегодняшний день (табл.5, стр.98).

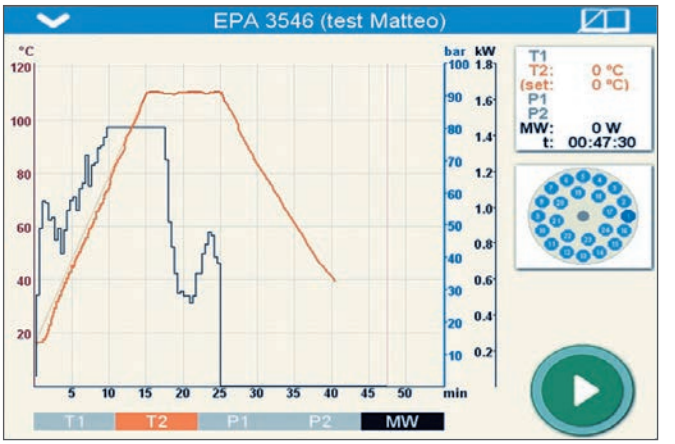

Рис.3. *Отображение программы экстракции на управляющем терминале микроволновой системы Ethos X. Программа, в соответствии с методом US EPA 3546, входит в число предустановленных*

Использование для экстракции одноразовых стеклянных виал решает проблему перекрестного загрязнения диоксинами и избавляет от трудоемкого процесса чистки многоразовых реакционных сосудов. Бесконтактный контроль температуры в системе обеспечивает стабильно высокую воспроизводимость результатов процесса экстракции и максимально возможное извлечение целевых аналитов согласно методу US EPA 3546. Более того, описанная выше процедура может быть применена для широкого круга проб, в том числе таких сложных, как твердые отходы и другие объекты экологического мониторинга.

Таким образом, система микроволновой автоклавной экстракции Milestone Ethos X полностью удовлетворяет потребностям лабораторий, обеспечивая сочетание высокой производительности, простоты использования, низких эксплуатационных расходов и высокого качества экстрагирования.

Таблица 3. *Параметры измерений ГХ/МС*

Параметр	Полярные колонки	Неполярные колонки
Режим ввода образца	С делением / без деления потока пробы	С делением / без деления потока пробы
Параметры капиллярной колонки	50 м × 0,20 мм; 5% метилфенилсилоксан, 0,25 мкм	50 м × 0,22 мм; цианпропил силоксан, 0,25 мкм
Температура ввода, °С	280	240
Температура интерфейса ГХ/МС, °С	300	240
Режим ионизации	Электронный удар, 28–34 эВ	Электронный удар, 28–34 эВ

Таблица 4. *Результаты извлечения диоксинов и значение холостого опыта*

Аналит	Сертифицированное значение, мкг/кг	Микроволновая экстракция в Ethos X, мкг/кг	Извлечение, %	Относительное стандартное отклонение, %	Холостой опыт после экстракции ПХДД/ПХДФ, мкг/кг
2,3,7,8-ТХДД-$^{13}C_{12}$	4500 ± 0,6	4236	94	3,4	0,0185
1,2,3,7,8-ПеХДД-$^{13}C_{12}$	440 ± 0,05	515	117	2,8	0,02122
1,2,3,4,7,8-ГкХДД-$^{13}C_{12}$	1220 ± 0,21	1298	106	3,1	0,00312
1,2,3,6,7,8-ГкХДД-$^{13}C_{12}$	5400 ± 0,9	4610	85	2,1	0,02198
1,2,3,7,8,9-ГкХДД-$^{13}C_{12}$	3000 ± 0,4	2522	84	1,9	0,06412
2,3,7,8-ТХДФ-$^{13}C_{12}$	78 ± 0,013	75	96	2,7	0,02524
1,2,3,7,8-ПеХДФ-$^{13}C_{12}$	145 ± 0,028	116	80	3,5	0,01939
2,3,4,7,8-ПеХДФ-$^{13}C_{12}$	3600 ± 0,07	329	91	2,6	0,01889
1,2,3,4,7,8-ГкХДФ-$^{13}C_{12}$	3400 ± 0,5	3402	100	1,9	0,03112
1,2,3,6,7,8-ГкХДФ-$^{13}C_{12}$	1090 ± 0,15	1082	99	3,8	0,00633
1,2,3,7,8,9-ГкХДФ-$^{13}C_{12}$	220 ± 0,01	18	82	3,6	0,04043
2,3,4,6,7,8-ГкХДФ-$^{13}C_{12}$	370 ± 0,05	445	120	2,2	0,05186

Таблица 5. *Сравнение различных методов экстракции при пробоподготовке к ГХ/МС анализу*

Характеристика	Микроволновая экстракция (Ethos X)	Экстрактор Сокслета	Обработка ультразвуком	Высокотемпературная экстракция (ASE)	Автоматизированный экстрактор (Edge)
Размер пробы, г	2–30	10–30	30	10–20	30
Объем растворителя, мл	15–40	300–500	300–400	15–30	70
Время экстракции, мин	40 мин, 24 образца	Дни	Часы	270 мин, 24 образца	60 мин, 12 образцов
Производительность	Очень высокая	Низкая	Низкая	Средняя	Средняя
Начальные вложения	Средние	Низкие	Низкие	Высокие	Средние
Себестоимость экстракции	Низкая	Средняя	Средняя	Высокая	Высокая

По материалам компании Milestone

ETHOS X

система экстракции в микроволновом поле

подготовка объектов окружающей среды к ГХ , ГХМС, ВЭЖХ, ВЭЖХ-МС

ПРОСТОТА И СКОРОСТЬ

ВЫСОКАЯ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬ

МИНИМАЛЬНЫЙ РАСХОД ЭКСТРАГЕНТОВ

НИЗКИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ РАСХОДЫ

Преимущества экстракции в автоклавах в микроволновом поле над классическими методами подготовки проб:

- ✓ Возможность экстрагировать до 24 проб с различной матрицей одновременно, навескидо 30 г
- ✓ Высокая скорость процесса экстракции: 90 минут на весь процесс от взятия навесок до окончания стадии фильтрации и получения готового раствора для анализа
- ✓ Низкие эксплуатационные расходы: минимальный расход растворителей (0,5 л на 24 пробы) и экономичные одноразовые стеклянные сосуды
- ✓ Бесконтактный и точный контроль температуры во всех сосудах, превосходная температурная стабильность внутри реакционных модулей из карбонизированного фторопласта

Подготовка объектов окружающей среды для анализа методами ВЭЖХ, ГХ, ГХ-МС и ВЭЖХ-МС анализа является наиболее трудозатратным, длительным и определяющим ошибку этапом анализа.
Многие лаборатории до сих пор используют методы XIX века для экстракции органических соединений из почв, растений, продуктов питания, например, экстракцию по Сокслету и др.

Система экстракции в микроволновом поле Milestone ETHOS X позволяет проводить этап подготовки проб значительно быстрее, проще и эффективнее.

CCS SERVICES - ОФИЦИАЛЬНЫЙ ПРЕДСТАВИТЕЛЬ КОМПАНИИ **MILESTONE** В РОССИИ И СТРАНАХ СНГ

РЕКЛАМА

CCS SERVICES

MILESTONE HELPING CHEMISTS

ООО «Си Си Эс Сервис» - центральный офис
121351 Москва, ул. Ивана Франко, д. 48Г, стр.4 ,
тел. (495) 626 59 43, факс (495) 564 80 52
http://www.ccsservices.ru, info@ccsservices.ru