

МИКРОВОЛНОВАЯ ПОДГОТОВКА ПРОБ К ЭЛЕМЕНТНОМУ АНАЛИЗУ – ВЧЕРА, СЕГОДНЯ, ЗАВТРА

А.Башилов, к.х.н., ООО "Си Си Эс Сервис"

ДО НЕДАВНЕГО ВРЕМЕНИ наиболее эффективным подходом при подготовке проб к элементному анализу считалось сухое озоление или щелочное сплавление проб в традиционных муфельных печах. Несмотря на то, уже с конца 1980-х годов серийно выпускаются автоклавные камерные системы с микроволновым нагревом [1]. Подлинный бум измерительного оборудования для элементного анализа во второй половине 20 века плюс инерция и консерватизм руководителей наших лабораторий привели к тому, что в цикле анализа многих отечественных лабораторий безусловно слабым звеном стал этап пробоподготовки, на долю которого приходится до 90% времени и общей ошибки анализа. Ситуацию коренным образом позволяет изменить современное микроволновое оборудование для пробоподготовки.

Последние 10-20 лет в арбитражных лабораториях России и стран СНГ в аппаратном оснащении различных стадий аналитического цикла очевиден существенный дисбаланс. Особенно явно он проявляется по отношению к циклу арбитражного элементного анализа. С одной стороны, – атомно-абсорбционные спектрометры, спектрометры индуктивно-связанной плазмы, ИСП-МС, спектрометры микроволновой плазмы (рис.1). Действительно высокотехнологичные, производительные, предоставляющие все новые и новые возможности, часто заменяющие целый штат лабораторий, современные спектральные приборы. С другой стороны, – остающаяся неизменной многие десятилетия пробоподготовка, например, кислотное разложение проб в стаканчиках на песчаной бане.

Всем уже очевидно, что стадия пробоподготовки по своим качествам и аппаратному обеспечению должна соответствовать стадии измерения. Сегодня к стадии пробоподготовки предъявляют такие требования, как скорость (эспрессность), минимальное влияние человеческого фактора, отсутствие потерь и загрязнений проб, воспроизводимость процедуры, автоматизация, документирование процесса, безопасность. Всем этим критериям соответствует микроволновая (СВЧ) про-

боподготовка, реализуемая посредством современных микроволновых лабораторных систем.

Чем же так привлекательна микроволновая пробоподготовка? Прежде всего, быстротой нагрева пробы



Рис.1. Спектрометрическое оборудование компании Agilent



Рис.2. Камерные системы Start D (слева) и Milestone Ethos ONE

за счет переноса энергии непосредственно к пробе. Ведь в традиционных автоклавах с термическим нагревом, например, в снятых с производства российских АН-2, температура 180°C и выше (требуемая для кислотного разложения пробы) не достигается и за 2 часа нагрева. В то же время, в современных камерных системах, таких как, например, Milestone Ethos ONE или Start D (рис.2), эту температуру можно достичь за 1-2 мин.

Достижение высоких температур для кислотных смесей непосредственно связано с работой в закрытых системах – автоклавах. Например, можно использовать многие летучие и агрессивные реагенты (азотную, соляную, плавиковую кислоты) при температурах выше их кипения при атмосферном давлении. Повышение температуры пробоподготовки на 10°C ускоряет кислотное разложение в два-три раза. Поэтому, например, микроволновое разложение нацело масла и жира в автоклавах при действительной температуре 195°C внутри пробы происходит всего за 20 мин, в то время как при кипячении в азотной кислоте в открытой системе ($T_{\text{кип}} = 123^\circ\text{C}$) для этого требуется неделя. Автоклавы также предотвращают потери летучих элементов и загрязнение пробы извне.

Кроме того, современные микроволновые системы топ-класса позволяют полностью документировать процесс, в том числе в соответствии с нормами GLP, что до недавнего времени было возможно только для измерительного оборудования. Немаловажно, что метод микроволновой пробоподготовки подкреплен высоким уровнем развития производства камерных бытовых микроволновых печей и технологиями производства автоклавов из инертных непроводящих материалов.

КАМЕРНЫЕ МИКРОВОЛНОВЫЕ АВТОКЛАВНЫЕ СИСТЕМЫ

Первые системы для пробоподготовки были построены на базе бытовых микроволновых печей, в которые помещали автоклавы низкого давления (до 8 атм). Однако давление 8 атм в автоклаве может быть достиг-

нуто уже при температурах 120–130°C, что недостаточно для растворения многих проб. Поэтому фирма Milestone еще в 1991 году выпустила первый серийный автоклав высокого давления на 100 атм, за ней последовали другие производители.

Однако размещать автоклавы с предельным давлением более 8 атм в модифицированных микроволновых печах небезопасно (рис.3). К сожалению, многие российские и некоторые зарубежные производители для работы с автоклавами среднего давления продолжают использовать модифицированные бытовые печи – например, "Электроника", "Гефест", Whirlpool, без учета последствий для пользователей. Это само по себе работает против таких производителей. Поэтому при выборе системы микроволновой пробоподготовки уделяйте внимание надежности конструкции системы! Ее корпус должен быть прочным, несущие элементы не должны быть выполнены из пластика, желательны элементы безопасности, такие как клапаны сброса избыточного давления в автоклавах, подпружиненные двери для аварийного сброса давления из камеры, системы мониторинга воздуха в камере системы и т.д. И уж тем более, лабораторная микроволновая система не должна быть модифицированной бытовой печью.

МЕТОДИКИ РАЗЛОЖЕНИЯ

Современные системы микроволновой пробоподготовки обеспечивают полную минерализацию большинства проб для последующего спектрального определения. Практически все неметаллические автоклавы позволяют работать с любыми сочетаниями любых кислот в качестве реакционных смесей – разумеется, если при этом ведут мониторинг температуры с возможностью ее ограничения. Контролируя только давление, нельзя проводить разложение смеси на основе тяжелых кислот, таких как серная и фосфорная. Последние незаменимы для пробоподготовки



Рис.3. Взорванная дверь модифицированной бытовой микроволновой печи

ряда оксидных материалов, например, корунда, циркона и др. (табл.1).

Методики разложения, обычно поставляемые в комплекте систем топ-класса (например, EPA, ASTM и собственно методики производителя), – это набор параметров (величина навески, реакционная смесь, программа), гарантирующих вскрытие пробы нацело или с осадком при условии, что интересующие определяемые элементы полностью переходят в раствор. Например, после разложения в азотной кислоте растительных материалов, содержащих остаточное количество оксида кремния (силос, семена, зерно), получившийся раствор отфильтровывают от осадка оксида кремния, при этом все интересующие аналитика элементы находятся в растворе.

Обычно производители рекомендуют не объединять разные пробы в один цикл и предлагают методики разложения для каждого типа проб. Так, сборник Milestone содержит более 400 методик разложения керамики, металлов/сплавов, руд и пород, нефтепродуктов, пищевых и экологических проб. В исследовательском центре "Си Си Эс Сервис" мы унифицировали ряд методик, что позволяет, например, свести их в одну. Так, большинство пищевых проб мы разлагаем по одной методике, с возможностью разложения разных проб в одном цикле, что существенно (в два-четыре раза) увеличивает производительность пробоподготовки в лабораториях многих наших клиентов.

Еще один ключевой момент для многих клиентов – требование разложения большой навески. Для проб, которые при разложении выделяют большое количество газообразных продуктов (любые органические пробы, карбонатные или силикатные породы и т.д.), критический фактор – истинное предельное давление, которое выдерживают автоклавы. Например, в автоклавах SK10 Milestone можно разложить нацело до 7 г молока, 8 г свежих овощей, 2,5 г мяса или рыбы за один стандартный цикл разложения или вдвое больше – за двойной цикл.

Более 80% мирового рынка микроволновых систем пробоподготовки – это камерные системы,

поэтому остановимся подробнее на принципиальных узлах этих систем.

КОРПУС СИСТЕМЫ

Некоторые производители все еще пытаются приспособить для работы с последовательным разложением проб так называемые одномодовые системы фокусированного действия. Они совершенно неудобны для подобных задач, учитывая традиционные требования повышения производительности и проведения параллельных (в одинаковых условиях) разложений. В отличие от них, камерные системы оптимальны для таких задач. Основная проблема камерных систем среднего класса – неравномерность излучения по камере. Равномерность – залог того, что все пробы в одном цикле разложения находятся в одинаковых условиях, т.е. все разлагаются одинаково нацело и без превышения рабочих условий разложения в каком-либо из автоклавов. Если в типичной бытовой печи неравномерность составляет 50%, в одномagnetронных системах без гомогенизации излучения – 20%, то в двухmagnetронной системе Milestone Ethos с патентованным

Таблица 1. Примеры условий микроволнового разложения сложных минеральных проб. Среднее время разложения – 30–35 мин, автоклавы набора SK10 Milestone, навеска 0,1–0,5 г/автоклав

Тип пробы	Область применения	Реакционная смесь	Макс. температура, °C
ZrO ₂ , SiO ₂ , Ta ₂ O ₅ , Nb ₂ O ₅	Урановое производство	H ₂ SO ₄ , HF, H ₂ O ₂ , H ₂ O, HNO ₃	245
FeS, NiS, CoS, CuS	Производство цветных и благородных металлов	HNO ₃ , HCl, H ₂ O ₂	225
Шлаки	При производстве Ni, Co, Cu	HNO ₃ , HCl, H ₂ O ₂	240
Al ₂ O ₃ , глинозем	Производство алюминия	H ₃ PO ₄ , H ₂ SO ₄ , HF	245–250
CaO, SiO ₂ , MgO	Производство стекла, анализ донных отложений	H ₂ SO ₄ , HF, H ₃ BO ₃ , H ₂ O или HNO ₃ , HCl, HF, H ₃ BO ₃ , H ₂ O	200–225
Хромиты (Cr ₂ O ₃ , FeO, SiO ₂)	Производство цветных металлов	HClO ₄ , H ₂ SO ₄ , HF или HNO ₃ , HCl, H ₂ O, HF	225 235

Таблица 2. Характеристики некоторых типов роторов компании Milestone

Ротор	Число автоклавов	Материал рабочей поверхности*	Объем, мл	Температура, °C	Рабочее давление, атм
SK-12	12	TFM	100	260	35
SK-10	10	TFM	100	300	100
Nova-8	8	TFM	75	300	100
PRO-16	16	TFM	75	200	30
PRO-24	24	TFM	75	200	30
Multiprep	42	TFM или PFA	65	200	20
Q20	20	Кварц	75	250	50

*TFM – тетрафторэтилен метоксил, PFA – перфторалкоксил.

гомогенизатором излучения – 2–3% (рис.4), что подтверждает сертификат изготовителя на каждую из систем Milestone.

Обязательное требование к корпусу системы, предназначенному для разложения самых сложных проб и работы с давлением до 100 атм и температурами 200–270°C, – он должен быть специально разработан для таких применений и содержать максимальное число систем безопасности работы. В противном случае такая система может оказаться бомбой в прямом смысле этого слова. Среди последних требований по безопасности, выдвинутых Комитетом охраны труда Японии, – замена стеклянных дверей в корпусах микроволновых систем на цельнометаллические, установка в рабочую зону видеокамеры и функция блокировки двери при превышении заданной температуры в автоклавах во время их облучения (рис.5).

АВТОКЛАВЫ И РОТОРЫ

Выбор ротора – барабана с автоклавами – зависит от требуемой производительности лаборатории и типа

разлагаемых проб. Безусловно, чем больше автоклавов может вместить ротор, тем тоньше стенки каждого из автоклавов и тем ниже рабочие параметры, которые он может выдержать. Соответственно, чем сложнее для разложения проба и чем большую навеску требуется разлагать, тем меньше автоклавов будет содержать ротор, и наоборот (табл.2).

При разложении самых сложных проб, таких как чистые редкие платиновые металлы, карбид кремния, нитрид бора, необходимо более чем двухчасовое разложение при температуре 250°C и выше. Это возможно лишь в том случае, если кожухи автоклавов выполнены из минеральной керамики, например, как в роторе Nova-8.

Важный момент как для безопасности, так и для непрерывной работы – наличие в автоклавах устройств сброса давления при достижении предельно допустимого уровня. Эволюция автоклавов от разрывных бомб к разрывным дискам и мембранам привела к выпуску автоклавов с клапанами для сброса избыточного давления [2]. Например, в автоклавах роторов Nova-8 и SK10 Milestone при достижении давления 100 атм сбрасываются только 1–2 атм. Очевидным преимуществом клапанов перед разрывными дисками является возможность элементного анализа пробы после такого сброса, а также безопасность: при разрыве мембран, например, в автоклавах на 100 атм, сразу 100 атм сбрасываются в камеру системы.

МОНИТОРИНГ И УПРАВЛЕНИЕ

Современные системы топ-класса предоставляют максимальные возможности для контроля и исследования процессов. В системах Milestone это прямой контроль температуры внутри пробы как термопарой, так и оптоволоконным сенсором, прямой контроль давления в автоклаве, дистанционный ИК-контроль



Рис.4. Двухмагнетронная система Milestone Ethos с гомогенизатором излучения



Рис.5. Установка Milestone Ethos ONE с цельно-металлической дверью и встроенной камерой контроля рабочей зоны. На передней панели – монитор камеры

температуры во всех автоклавах, в том числе с отображением графика изменения температуры внутри каждого автоклава, контроль уровня и температуры паров кислот и других соединений в камере системы. Данные каждого датчика отображаются на экране управляющего терминала компьютера (рис.6) с возможностью управления программой по заданному пользователем любому профилю параметра. Минимальная комплектация современной системы микроволновой пробоподготовки обязательно должна включать датчик измерения температуры внутри пробы, другие возможности контроля опциональны.



Рис.6. Экран управляющего терминала

К специальным возможностям микроволновых систем можно отнести магнитное перемешивание проб во время разложения (экстракции) с постоянной или переменной скоростью перемешивания, что удобно при разложении больших навесок, например, 2-4 г почв. Для экспрессного (за 4-8 мин) щелочного сплавления проб в камеру систем Milestone можно установить приставку-муфель MultiFAST (рис.7).

Управляющий терминал в системах начального уровня больше напоминает кнопочный терминал бытовой печи с цифровой индикацией. В системах топ-класса управляющий терминал оснащен монохромным или цветным ЖК сенсорным дисплеем с отображением в графическом виде всех измеряемых параметров и с возможностью программирования работы магнетрона по каждому из них. Например, выносной терминал 640 позволяет работать в постоянном режиме PID-контроля (пропорционально-интегрально-дифференциального) всех параметров. Так,



Рис.7. Приставка-муфель MultiFAST

постоянно контролируется даже градиент температуры, что актуально для всех проб, разлагающихся с выделением тепла (органических проб, серы, сульфидных руд). Терминал позволяет менять программу в ходе ее работы, а также сохранять огромный объем информации о программах и данных пробоподготовки. Наконец, терминал 640 соответствует нормам GLP. В частности, это предусматривает разграничение уровня доступа и вход с паролями и сохранение истории работы в памяти.

МИКРОВОЛНОВЫЕ РЕАКТОРЫ – БУДУЩЕЕ МИКРОВОЛНОВОЙ ПРОБОПОДГОТОВКИ

Ограничением камерных систем можно признать невозможность одновременного разложения разнотипных проб в разных реакционных смесях, поскольку в этом случае, в связи с разным поглощением микроволнового излучения разными смесями, разница температур между пробами может превышать 100°C [1]. Кроме того, автоклавы и роторы достаточно сложны по конструкции и, самое главное, дороги. Этих недостатков лишены микро-

волновые реакторы – станции высокого давления. Пока такие системы производит только компания Milestone – напольную UltraCLAVE и настольную UltraWAVE (рис.8).

Принцип работы таких реакторов – пробы в пробирках с крышками в штативах держателя автоматически устанавливаются в реактор. Перед микроволновым облучением в камеру подается избыток инертного газа (аргон/азот, 40–70 атм), что препятствует перекрестному загрязнению проб при нагреве. Реактор непрерывно охлаждается циркулятором-водоохладителем, что обеспечивает, в частности, очень быстрое охлаждение реакционной зоны (7–10 мин) после завершения цикла нагрева. Все реакционные смеси находятся в одинаковых температурных условиях благодаря базовому объему воды в реакторе, а крышки пробирок с отверстиями обеспечивают выравнивание давления в реакторе и внутри реакционных сосудов. Время полного рабочего цикла программы, включая охлаждение и сброс давления, – 40 мин.

Системы UltraCLAVE и UltraWAVE позволяют разлагать большие навески в один цикл – соответственно до

100 и 60 г минеральных и 35 и 20 г органических проб. Критические и редко используемые в автоклавах традиционных камерных систем температуры выше 250°C здесь являются типичными рабочими.

Преимущество реакторных систем в том, что реакционные сосуды в этом случае легко подходят к автосэмплерам разных производителей и могут быть использованы непосредственно для элементного анализа на пламенных ААС, ИСП-ОЭС и МП-АЭС, без традиционного переноса проб из автоклавов в другую посуду, например, в мерные колбы. Это, в свою очередь, значительно снижает вероятность загрязнения проб извне после процедуры их разложения.

Наконец, стоимость ротора с реакционными сосудами в системах реакторного типа составляет 1,5-2% от стоимости рабочего комплекта, в то время как стоимость дорогих роторов для камерных систем с большим, чем в первом случае износом автоклавов, – может достигать 40% и более. Для лабораторий с большим пробопотоком рутинных анализов это дает безусловную выгоду.

Микроволновые муфели – муфели, в которых нагревательные панели рабочей зоны и изолируемые пробы поглощают микроволновым излучением. Благодаря значительному вкладу специфических эффектов микроволнового излучения [3, 4] и улучшенной конструкции муфеля типичное время озоления в 5-10 раз меньше, чем в традиционных муфелях и составляет 25-35 мин. Использование муфель – по сути открытых систем со всеми вытекающими последствиями, касающимися летучих элементов и форм, – оправдано при необходимости сухого озоления больших навесок. Например, система Milestone



Рис.9. Система Milestone PyroXL

PyroXL повышенной производительности с дополнительным вертикальным потоком воздуха допускает до 120 г органической пробы на один цикл (рис.9). Муфели эффективны при работе по методикам фармакопей – обычно с сульфатным озолением (Pyro SA) или при разложении трудных для кислотного автоклавного разложения проб – пластмасс, углей.

Таким образом, применение современных микроволновых систем позволяет выровнять дисбаланс между стадиями и пробоподготовки и непосредственно измерений. В целом это существенно повышает качество всего аналитического цикла – по скорости, точности, воспроизводимости результатов и т.п.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пробоподготовка в микроволновых печах. Теория и практика./ Под ред. Г.М.Кингстона, Л.Б.Джесси. – М.: Мир, 1991.
2. Microwave-enhanced chemistry. Fundamentals, sample preparation and applications / Ed. by H.M."Skip" Kingston, S.J.Haswell. – Washington: ACS, 1997.
3. **Башилов А.В.** Дисс. канд. хим. наук. – М.: МГУ, 2001.
4. **Perreux L., Loupy A.** A tentative rationalization of microwave effects in organic synthesis according to the reaction medium, and mechanistic considerations. – Tetrahedron, 2001, v.57, №45, p.9199–9223.



Рис.8. Микроволновый настольный реактор UltraWAVE компании Milestone