

нических наук. М.: ВНИИПО, 2010. 356 с.

11. Методика определения условий теплового самовозгорания веществ и материалов. М.: ВНИИПО. 2004. 65 с.

Совершенствование и автоматизация подготовки проб компонентов природной среды к химическому анализу при возникновении чрезвычайной ситуации

д.т.н. проф. Латышенко К.П., к.т.н. Миронов А.А., Цикунов В.С.

Университет машиностроения
kplat@mail.ru, тел. 8-499-267-07-46

Аннотация. В современных методиках количественного анализа загрязнителей широко применяют инструментальные методы предварительной подготовки проб к анализу, такие, как процедуры гомогенизации, экстракции, разделения и др. Представляется перспективным использование универсального алгоритма проведения подготовки проб компонентов природной среды для определения опасных химических веществ. Перспективным направлением повышения стабильности и скорости выполнения этапа подготовки проб является автоматизация этого процесса. Для использования в химических лабораториях создан комплект устройств подготовки проб, состоящий из унифицированных центробежных аппаратов и концентратора-выпаривателя. Следует учитывать возможность их размещения в мобильной лаборатории.

Ключевые слова: *Универсальный алгоритм, подготовка проб, компоненты природной среды, опасные химические вещества, автоматизация, отбор проб, скрининг, экспресс-методы, фильтрование.*

Для расширения перечня определяемых опасных химических веществ в компонентах природной среды, увеличения специфичности количественного химического анализа в настоящее время предлагается использование перспективных средств, принцип работы которых основан на физико-химических методах анализа (ФХМА) (например, спектрометрии ионной подвижности, масс-спектрометрии, высокоскоростной газовой хроматографии и др.).

Основная задача анализа проб на содержание в них загрязнителей состоит в обнаружении этих веществ, подтверждении их идентичности и измерении концентрации. В лаборатории часто поступают пробы, содержание загрязнителей в которых не превышает 10^{-2} - 10^{-3} мг/дм³ (мг/кг) [1]. Чувствительность прямых методов анализа оказывается, как правило, недостаточной и для получения достоверных результатов должна быть повышена на 2 - 3 десятичных порядка. Кроме того, прямой метод анализа не применим при определении следовых количеств загрязнителей, так как они зачастую имеют близкие аналитические признаки с неопределяемыми компонентами пробы. В этих условиях для точного определения требуется отделение матрицы, выделение определяемого вещества или разделение веществ, что вызывает необходимость проведения подготовительных операций.

В современных методиках количественного анализа загрязнителей широко применяют инструментальные методы предварительной подготовки проб к анализу, такие, как процедуры размельчения, гомогенизации, экстракции, разделения и др.

Самой трудоёмкой является процедура выделения определяемого компонента, в которой широко используют методы разделения: физические (фильтрование, декантирование, отстаивание), химические (соосаждение, перевод в другое валентное состояние) и физико-химические (хроматография, экстракция, электрофорез, диализ и др.).

Процедура подготовки проб для лабораторного исследования предполагает проведение операций перевода содержащихся в пробе веществ в удобную для анализа форму. Основными способами извлечения химических веществ из анализируемой пробы являются жидкост-

ная и твёрдофазная экстракция, статическая и динамическая термодесорбция.

Наиболее простым и доступным способом по процедурам выполнения является способ жидкостной экстракции [1]. В качестве экстрагентов применяют как органические, так и неорганические растворители, которые должны удовлетворять определенным требованиям:

- хорошо растворять анализируемые вещества;
- иметь высокую степень чистоты;
- не вступать в реакцию с исследуемыми веществами;
- быть нетоксичными [2].

Мерой извлечения анализируемого вещества является коэффициент экстракции, который обычно определяют экспериментально для каждого конкретного вещества и типа пробы объекта окружающей природной среды [3].

Термическую десорбцию применяют в основном при хроматографическом анализе. Динамическую термодесорбцию осуществляют с использованием специальных устройств путём пропускания тока инертного газа через нагретую до необходимой температуры сорбционную трубку с сорбентом. Термодесорбцию применяют, как правило, в методиках, рекомендованных для анализа индивидуальных веществ.

В каждом случае условием надёжной идентификации или расшифровки структуры исследуемого соединения является правильно проведённый процесс перевода проб в форму, пригодную для соответствующего инструментального анализа.

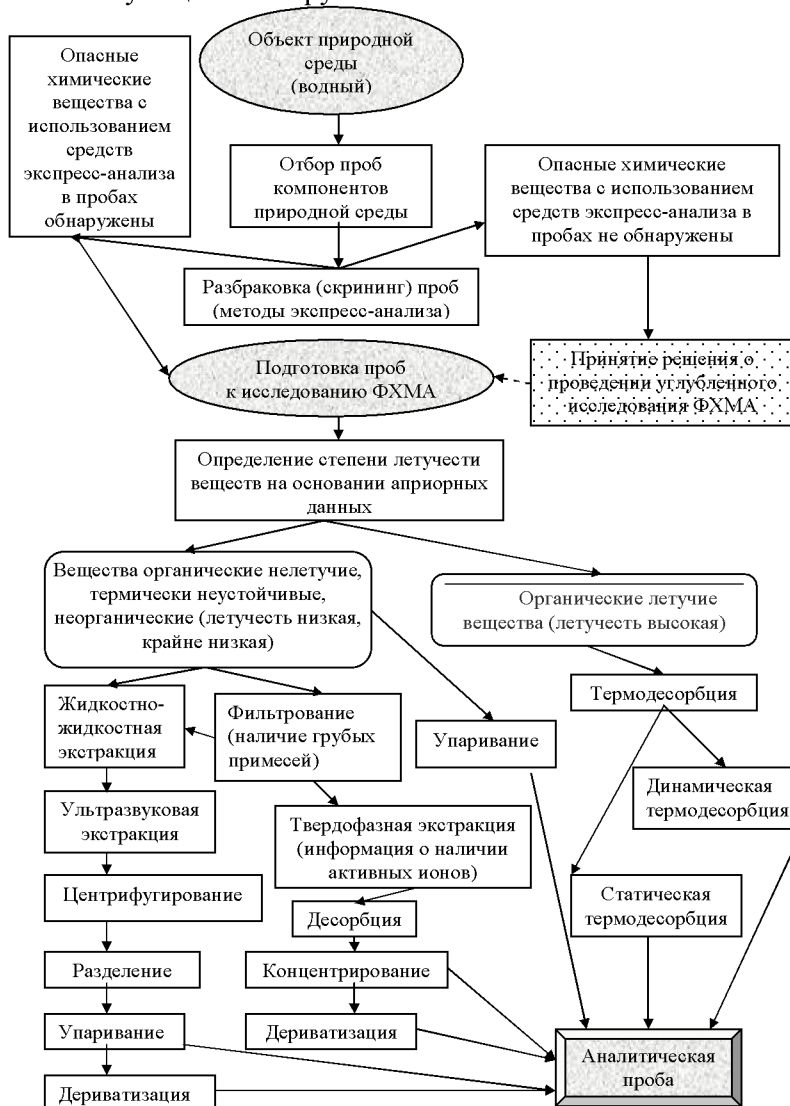


Рисунок 1 – Алгоритм подготовки водных проб к анализу

Пробы, отобранные из объектов окружающей среды с подозрением на заражённость опасными химическими веществами, проходят разбраковку с использованием средств на основе методов экспресс-анализа, т. е. скрининга. Для разбраковки проб, как правило, используются простейшие технические средства экспресс-контроля на основе колориметрического метода: индикаторные бумажки, мелки, трубки, аэрозольные баллончики. Целью проведения разбраковки является установление факта наличия опасных химических веществ в пробах, без индивидуальной индентификации загрязнителей.

Пробы, в которых на основе экспресс-анализа обнаружено присутствие опасных химических веществ, подвергаются дальнейшему исследованию с идентификацией конкретных загрязнителей и установлением их содержания. Отбракованные пробы, на основе априорной информации, также могут быть направлены на углубленное исследование современными физико-химическими методами анализа [4].

При подготовке проб для определения летучих органических веществ предпочтительным является метод термической десорбции, статической или динамической. Динамическая термодесорбция за счёт способности обогащения аналитической пробы используется для определения наиболее низких концентраций веществ.

Для подготовки проб с подозрением на наличие органических соединений средней летучести, термически неустойчивых, неорганических веществ используют методы жидкостно-жидкостной экстракции, твёрдофазной экстракции, упаривания. Перед использованием данных методов проба подлежит фильтрации с целью удаления грубых примесей.

В настоящее время химико-аналитическому контролю в объектах компонентов природной среды подлежит широкий перечень опасных химических веществ, нормативы безопасного содержания которых достигают настолько низких концентраций, что определить их даже современными ФХМА без соответствующей пробоподготовки невозможно. В этой связи представляется перспективным использование универсального алгоритма проведения подготовки проб компонентов природной среды для определения опасных химических веществ.

Предлагаемый универсальный алгоритм проведения подготовки проб компонентов природной среды для определения в них опасных химических веществ на примере подготовки водных проб, представлен на рисунке 1.

Жидкостно-жидкостная экстракция производится как вручную, так и с использованием автоматизированных устройств – экстракторов-сепараторов.

Объём приливаемого растворителя, время экстракции определяют в соответствии с существующими методиками, в зависимости от класса вещества.

Отобранный экстракт подвергается действию ультразвука в ультразвуковой бане и затем центрифугируется. После разделения фаз, экстракт упаривается до рекомендуемого объёма и при необходимости дериватируется.

При использовании метода твёрдофазной экстракции, проба отбирается на сорбент, а затем проводится десорбция растворителем. Собранный экстракт концентрируется и при необходимости дериватируется.

Упаривание пробы после фильтрации применимо, в основном, для определения солей тяжёлых металлов. Выбор оптимального способа подготовки пробы в каждом конкретном случае определяется методом анализа и характером анализируемых веществ. Однако, независимо от природы объекта, конечная цель подготовки пробы к анализу состоит в том, чтобы получить такую аналитическую пробу, которая была бы обогащена целевыми компонентами опасных химических веществ и продуктами их деструкции, совместима с аналитическим прибором данного типа, а также обеспечивала эффективное разделение и детектирование. При этом могут быть использованы разнообразные методы и средства механизации и автоматизации, то есть от простых устройств (так называемой «малой» механизации) до сложных автоматических комплексов.

Исследование литературных данных и экспериментальная проверка рекомендуемых методов (экстрагирования, концентрирования, сорбции и др.) показало, что узким местом в подготовке проб является способ разделения в делительной воронке, нестабильность метода концентрирования, большой разброс данных при экстракции или хроматографическом выделении вещества [5].

В связи с этим представляется целесообразным использовать наиболее простые унифицированные механические устройства, которые бы обеспечивали совмещение операций подготовки проб и не требовали высокой квалификации оператора. Например, совмещение таких процедур, как перемешивание, вывод фаз, разделение, центрифугирование, дозирование, сепарирование в одном устройстве при подготовке проб исключит потери легколетучего растворителя и потери микропримесей. В настоящее время для этого созданы аппараты с перемешиванием, разделением, выводом фаз, центрифугированием, сепарированием и дозированием в одном устройстве. Разработаны и выпускаются отечественной промышленностью универсальные многороторные экстракторы модульного типа. Они позволяют вести обработку нескольких проб разного вида, применять разные растворители и имеют возможность варьирования объема проб за счет сменных взаимозаменяемых комплектов устройств, позволяющих проводить все вышеуказанные элементарные операции для подготовки проб методами экстрагирования.

В последнее время наблюдается тенденция по разработке универсальных приставок к газожидкостному хроматографу, газовому хроматографу – полуавтоматических приборов для подготовки (предварительной подготовки) проб к анализу, выполненных по блочному принципу из различных модулей, обеспечивающих полуавтоматическую обработку проб методом экстрагирования, сорбции, центробежной жидкостной хроматографии, концентрирования и термодесорбции [6].

Для использования в химических лабораториях создан комплект устройств подготовки проб, состоящий из унифицированных центробежных аппаратов.

Работы по созданию устройств для предварительной подготовки проб к анализу выполнялись с учётом особенностей всех методов подготовки проб к анализу (взвешивание, дозирование, встряхивание, нагревание, выпаривание, экстракция и т.д.).

По результатам оптимизации отдельных операций выявлена возможность уменьшения времени обработки проб, совмещения и унификации указанных процессов и использования устройств для целей извлечения и концентрирования микропримесей в пробах. Блоки устройств выполнены легкосъёмными и взаимозаменяемыми и могут быть установлены на базовом унифицированном модуле, имеющем электропривод, электромеханические управляемые дозаторы. Составленный из отдельных 3 - 5 блоков автоматизированный модуль может служить приставкой к приборам типа хроматограф, хромато-масс-спектрометр и другим аналитическим приборам при определенных видах анализа загрязителей в пробах.

С учетом того, что наиболее универсальным является метод газожидкостной хроматографии, автоматизация пробоподготовки выполнялась в виде механизированного гибкого комплекса – компактных сменных модулей пробоподготовки, который может быть связан в единую технологическую цепочку устройствами по транспортированию реагентов.

Создан высокоэффективный аппарат-концентратор, который позволяет за счет подогрева конической формы испарительной ёмкости и использования центробежных сил, накладываемых в камере испарения на нагретый воздушный поток, обеспечивающий турбулизацию над испаряемой поверхностью, интенсифицировать процесс. Фотодатчик с системой регулирования и сменный легкосъёмный сборник концентрата позволяют в автоматическом режиме получить заданный объём концентрата (с погрешностью не более 0,1 %) [7]. На рисунке 2 представлена конструкция одномодульного концентратора-выпаривателя.

Данное техническое решение защищено патентом РФ № 2275243 на изобретение. Изобретение относится к конструкции теплообменных аппаратов и используется в области кон-

центрирования микропримесей в аналитической химии при анализе объектов окружающей среды.

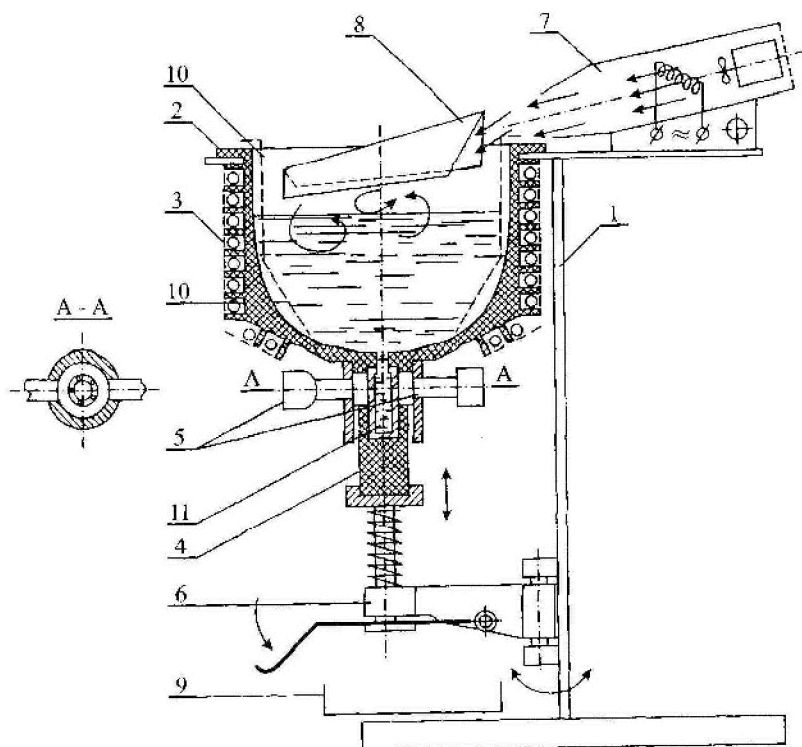


Рисунок 2 – Принципиальная конструкция одномодульного концентратора-выпаривателя: 1 – основание; 2 – испарительная чаша; 3 – нагреватель; 4 – сменный сборник концентрата; 5 – датчик уровня концентрата; 6 – прижимной механизм; 7 – тепловентелятор; 8 – воздухораспределитель; 9 – поддон; 10 – сменная чаша; 11 – прозрачный бюкс

Решение технической задачи позволяет обеспечить оптимальное испарение обрабатываемых жидкостей, уменьшение времени выпаривания, безопасность и удобство обслуживания. Высокая точность отбора объёма концентрата обеспечивается заданной формой испарительной чаши, которая выполняется с учётом рациональной теплопередачи от нагревателя через стенки испарительной чаши к обрабатываемой жидкости и отсутствием нагрева сменного сборника концентрата. Вращение жидкости нагретым воздухом облегчает условия её испарения и исключает осаждение микропримесей на внутренней поверхности испарительной чаши. Использование одновременно нескольких чаш (4 или 6) позволяет эффективно использовать нагретый воздух от тепловентелятора без увеличения его мощности, что увеличивает его производительность.

Данная конструкция аппарата благодаря малым габаритам и потребляемой электроэнергии, а также отсутствию стеклоизделий и вакуумной системы с водопотреблением, позволяет использовать его как в стационарных аналитических лабораториях, так и на подвижных объектах.

Результатом проведённых исследований явилось создание экстрактора-сепаратора для проведения тепло- и массообменных процессов, содержащего корпус, экстракционный модуль и электропривод. Аппарат дополнительно содержит сепарационный модуль, коаксиально закреплённый в корпусе, блок управления и термостатирования, причём экстракционный модуль и сепарационный модуль установлены в корпусе подвижно на опорах параллельно в вертикальной плоскости. Экстракционный модуль изготовлен в виде кольцевого штатива с гнездами для сменных стаканов и снабжён сменным сборником экстракта и кольцевой камерой со сливным штуцером, сменные стаканы изготовлены с сепарационной крышкой, при

этом групповой электропривод обеспечивает вращательно-колебательное движение штатива в режиме экстракции и вращательное движение ротора в режиме сепарации [8].

Данное техническое решение защищено патентом РФ № 2275225 на изобретение.

На рисунке 3. представлена принципиальная конструкция двухмодульного экстрактора-сепаратора с параллельным размещением экстракционного и сепарационного блоков, вариант со сменными сборниками экстракта.

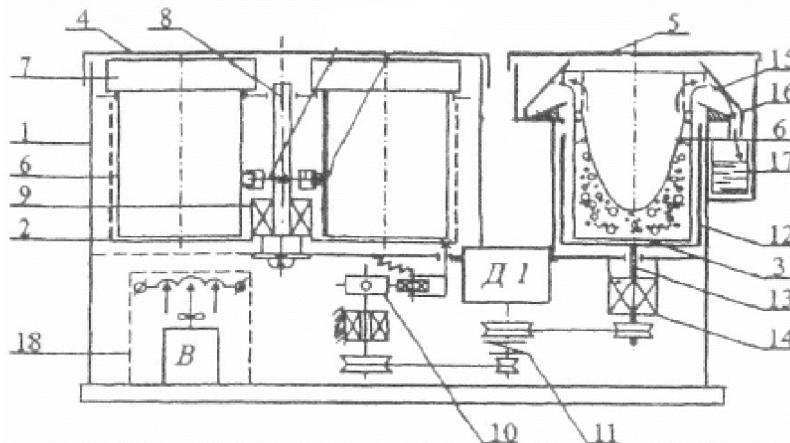


Рисунок 3 – Принципиальная конструкция двухмодульного экстрактора-сепаратора с параллельным размещением экстракционного и сепарационного блоков

Экстрактор-сепаратор состоит из корпуса 1, в котором на опорах размещены экстракционный модуль в виде подвижно закрепленного кольцевого штатива 2 и сепарационный модуль 3 с крышками 4 и 5 соответственно. Сменные стаканы 6 с сепарационной крышкой 7 помещают в гнезда штатива с возможностью колебания их относительно штатива 2. Штатив 2 установлен на оси 8 подшипникового узла 9. Электропривод Д1 снабжен колебательным механизмом 10, обеспечивающим вращательно-колебательное движение штатива 2 и переключающей муфтой 11. Сепарационный модуль 3 выполнен в виде полого вращающегося цилиндрического ротора 12, вала 13 и подшипникового узла 14. Внутренняя полость ротора предназначена для размещения в них сменных стаканов 6 с сепарационной крышкой 7. Ротор 12 снабжен невращающейся кольцевой камерой (коллектором) 15 со сливным штуцером 16 и сменным сборником экстракта 17. Экстракционный модуль снабжен тепловентилятором 18.

Общий вид автоматизированных устройств подготовки проб представлен на рисунке 4.

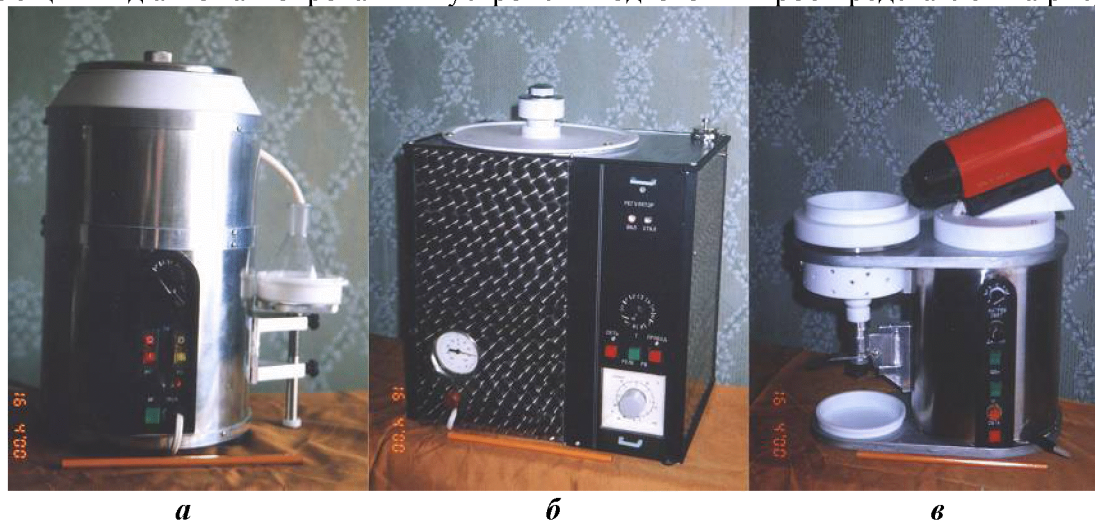


Рисунок 4 – Внешний вид автоматизированных устройств подготовки проб к анализу АУПП: а – жидкостной экстрактор-сепаратор ЖЭС; б – жидкостной экстрактор-сепаратор для твердых проб ЖЭС ТП; в – концентратор-выпариватель КВ

С использованием существующих автоматизированных средств подготовки проб к анализу можно осуществлять одно- и многократную экстракцию, ультрафильтрацию, сорбцию и центрифугирование в автоматическом режиме с самовыводом фаз из аппарата.

Представляется целесообразным использовать при подготовке проб к анализу наиболее простые унифицированные механические устройства, которые бы обеспечивали совмещение операций и не требовали высокой квалификации оператора. Например, совмещение перемешивания, вывода фаз, разделения, центрифугирования, дозирования, сепарирования в одном устройстве при подготовке проб исключит потери легколетучего растворителя и анализируемых загрязнителей. Следует учитывать возможность их размещения в мобильной лаборатории.

Основные технические характеристики разработанных АУПП приведены в таблице 1.

Таблица 1

Наименование характеристики*	ЖЭС	ЖЭС ТП	КВ
Габаритные размеры, не более, мм	270x240x370	310x280x350	300x210x340
Потребляемая мощность, не более, Вт	50	50	150 – 250
Напряжение питания, В	220	220	220
Время экстрагирования (выпаривания) рекомендуемое, использование таймера, мин	5	5	(3-5)
Температура экстрагирования (выпаривания), °С	20 – 24	20 – 24	(60)
Объем отбираемого экстракта (концентрата), мл	10 – 200	10 – 200	(0,1 – 0,5)
Объем обрабатываемых проб (экстрактов)	5 – 300 мл	10 – 200 мг	(5 – 50 мл)
Коэффициент извлечения R (концентрирования I)	до 95 %	до 95 %	(50 – 500 раз)
Число оборотов шнека, об/мин	0 – 1200	-	-
Число оборотов экстракционного стакана в режиме сепарации, об/мин	до 250	до 250	-

* - в скобках приведено наименование характеристики для концентратора-выпаривателя

Таким образом, при использовании универсального алгоритма подготовки проб к анализу решается вопрос определения всего перечня загрязнителей различных классов, а автоматизация данного процесса является перспективным направлением повышения стабильности и скорости выполнения этапа пробоподготовки. Такой подход должен носить системный характер, каждая процедура должна быть направлена на целевое извлечение, концентрирование и перевод в удобную для инструментального анализа форму группы опасных химических веществ, обладающих близкими физико-химическими характеристиками.

Литература

1. Руководство по работе в автомобильной радиометрической и химической лаборатории АЛ-4М., М., Воениздат, 1998 г.;
2. Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М., Экстракционное концентрирование, М., Химия, 1971 г.;
3. Фомин В.В., Химия экстракционных процессов, М., Госатомиздат, 1960 г.;
4. Инструкция по отбору, хранению, транспортировке и сдаче проб на анализы. М., Военная академия химической защиты, 1997 г.
5. Коренман И.М., Экстракция в анализе органических веществ, М., Химия, 1977 г.;
6. Основные зарубежные средства химической и биологической разведки, М., Информационный сборник ГУ ГШ ВС РФ, 2002 г.;
7. Гришин С.Н., Сорвин Д.В., Миронов А.А., Пашинин В.А., Патент на изобретение РФ № 2257243 “Концентратор-выпариватель”, заявка № 2004111085, 2004 г.;
8. Гришин С.Н., Гришин Д.Н., Миронов А.А., Патент на изобретение РФ № 2275225 “Экстрактор-сепаратор”, заявка № 2004127620, 2004 г.