Обзор развития аналитических методов анализа воды

Захар Малецкий

Современные задачи

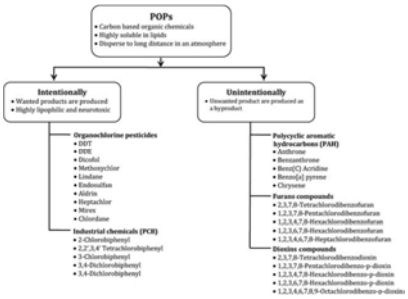
- Органические микропримеси: фармацевтические препараты, средства личной гигиены и др.
- Летучие и полу-летучие соединения
- Микропластик
- Тяжёлые металлы
- Радиоактивные примеси
- Новые химические вещества…

Направления развития

- Определение новых поллютантов (приборы и методики)
- Низкие пределы обнаружения: мкг/л → нг/л
- Многоэлементность
- Скорость анализа и суточная производительность
- Многомерность – 2D
- Применение хемометрии
- Направленны и ненаправленный анализ
- Компактность приборов
- Лёгкость использования приборов
- Себестоимость анализа

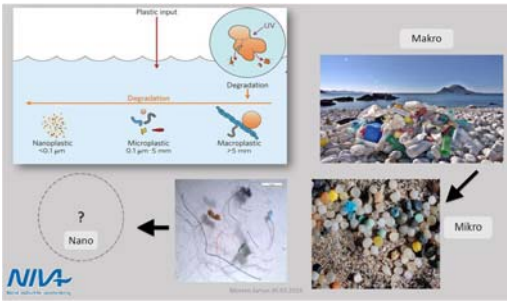
Определение новых поллютантов

- Стойкие органические поллютанты (англ. POP) – тяжело разлагающиеся в окружающей среде



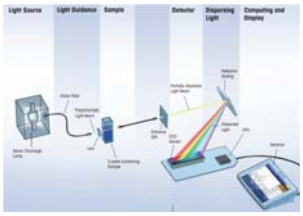
Определение новых поллютантов

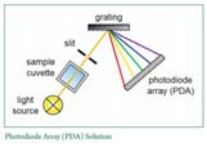
- Наноматериалы: 1-100 нм (например Ag)
- **Микропластик**
- Новые красители

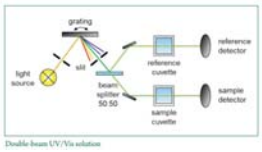


UV-VIS, молекулярная спектроскопия

- Применение фотодиодов для одновременного получения сигнала во всём диапазоне 190-1100 нм
- Ксеноновые лампы активны только во время считывания спектра
- Двухлучевые схемы
- Использование универсальных кюветных отделений

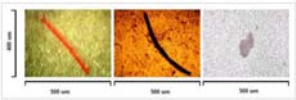


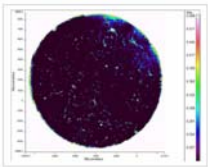




Автоанализаторы

FT-IR – микропластик в питьевой воде

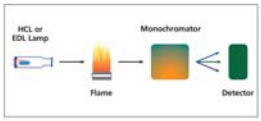


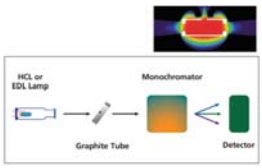


Атомная спектроскопия

AAS, атомная спектроскопия

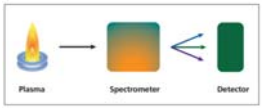
- Комбинированные техники: пламя + ЭТА
- Комбинированная коррекция фона (на выбор): дейтериевая или Зеемана
- Мониторинг стабильности ламп, прогрев ламп
- Использование платформ в ЭТА кюветах
- Использование оптоволокна

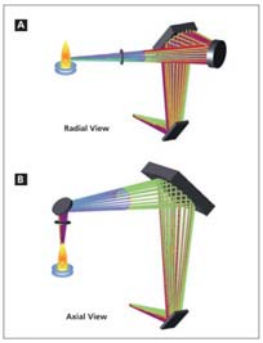




ICP-OES – Эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой

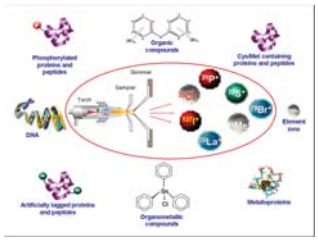
- Аргоновая плазма – 10 000 К, полная атомизация элементов в образце и минимизация химической интерференции
- Измерение по эмиссионному излучению
- Комбинированные системы обзора



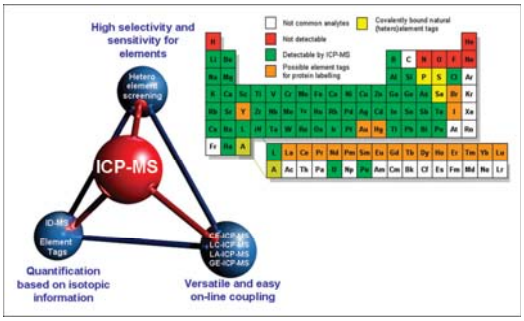


ICP-MS

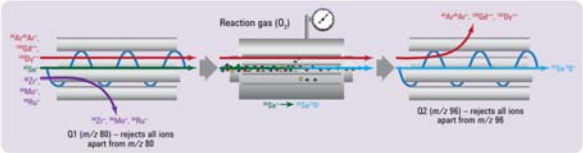
- ICP генерирует ионы элементов, которые направляются в масс-спектрометр, где разделяются по m/z, а затем направляются на детектор
- Пределы обнаружения лучше, чем у OES. Эквивалентны или ниже чем у GFAA
- Количественное определение концентраций изотопов и соотношения
- Сочетается с HPLC и GC
- Проблемы с матрицей и частицами



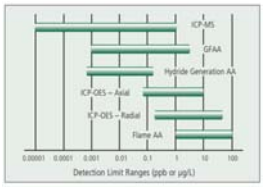
ICP-MS

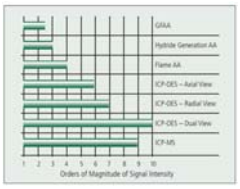


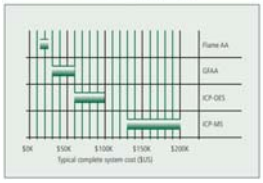
Wastewater: analysis of Emerging Pollutants by ICP-MS



Атомная спектроскопия: резюме

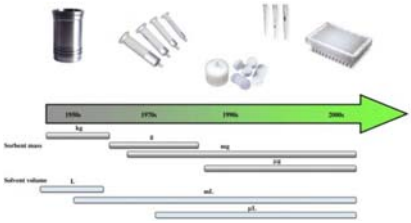




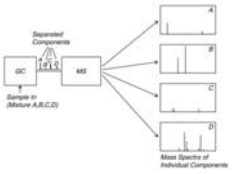


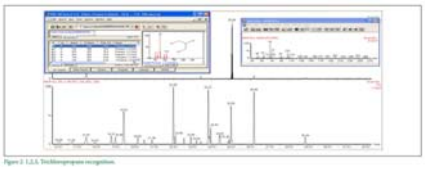
Хромато-масс-спектрометрия

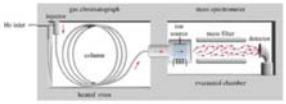
Прогресс в экстракционных техниках



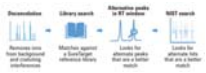
GC/MS – Летучие соединения

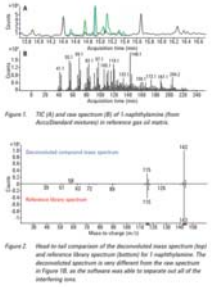






GC/MS – скрининг примесей

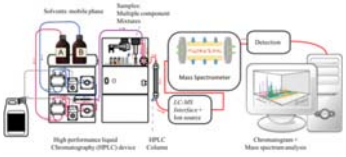


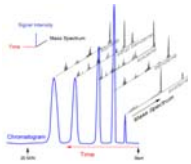


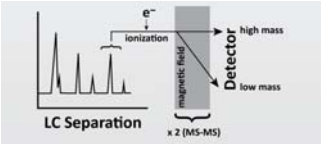
GC/MS – расширение спектра методик

#		#		#		#	
1	Dichlorodifluoromethane	21	Carbon Tetrachloride	41	2-Nitropropane	61	n-Propylbenzene
2	Chloromethane	22	Methyl Acrylate	42	Tetrachloroethene	62	1,1,2,2-Tetrachloroethane
3	Vinyl Chloride	23	1,1,1-Trichloroethane	43	4-Methyl-2-pentanone	63	2-Chlorotoluene
4	Bromomethane	24	Tetrahydrofuran	44	cis-1,3-Dichloropropene	64	1,2,3-Trichloropropane
5	Chloroethane	25	1,1-Dichloropropene	45	1,1,2-Trichloroethane	65	1,2,4-Trimethylbenzene
6	Trichlorofluoromethane	26	1-Chlorobutane3	46	Ethyl Methacrylate	66	trans-1,4-Dichloro-2-butene
7	Diethyl Ether	27	2-Butanone	47	Dibromochloromethane	67	4-Chlorotoluene
8	1,1-Dichloroethene	28	Benzene	48	1,3-Dichloropropane	68	tert-Butylbenzene
9	Carbon Disulfide	29	Methacrylonitrile	49	1,2-Dibromoethane	69	1,2,3-Trimethylbenzene
10	Iodomethane	30	1,2-Dichloroethane	50	2-Hexanone	70	sec-Butylbenzene
11	Allyl Chloride	31	2,2-Dichloropropane	51	Chlorobenzene	71	p-Isopropyltoluene
12	Methylene Chloride	32	Fluorobenzene (IS)	52	Ethylbenzene	72	1,3-Dichlorobenzene
13	trans-1,2-Dichloroethene	33	Trichloroethylene	53	1,1,1,2-Tetrachloroethane	73	1,4-Dichlorobenzene
14	Methyl-t-Butyl Ether	34	Dibromomethane	54	m-,p-Xylene	74	n-Butylbenzene
15	1,1-Dichloroethane	35	1,2-Dichloropropane	55	o-Xylene	75	Hexachloroethane
16	Acrylonitrile	36	Bromodichloromethane	56	Styrene	76	1,2-Dichlorobenzene-d4 (SURR)
17	Propionitrile	37	Methyl Methacrylate	57	Bromoform	77	1,2-Dichlorobenzene
18	cis-1,2-Dichloroethene	38	trans-1,3-Dichloropropene	58	Isopropylbenzene	78	1,2-Dibromo-3-Chloropropane
19	Bromochloromethane	39	Chloroacetonitrile	59	4-Bromofluorobenzene (SURR)	79	Nitrobenzene
20	Chloroform	40	Toluene	60	Bromobenzene	80	Hexachlorobutadiene
						81	1,2,4-Trichlorobenzene
						82	Naphthalene
						83	1,2,3-Trichlorobenzene

LC/MS – Фармацевтические препараты, средства личной гигиены и другие микрополлютанты

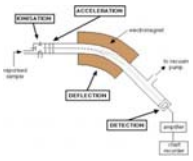


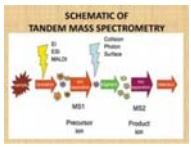




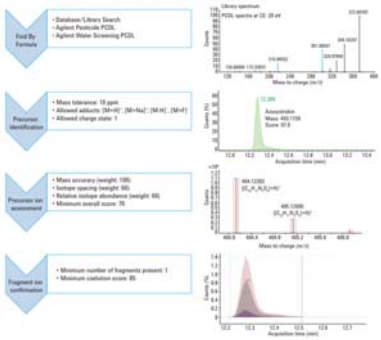
LC/MS/MS – тандемная масс-спектрометрия

«двойная» ионизация



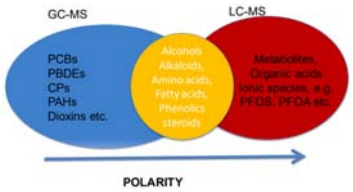


LC-MS(MS) – анализ пестицидов в воде



Target analyte	ESI mode	Matrix factor[a]	Method detection limit (ng/L)[b]	Absolute recovery (%)[c]	Accuracy (%)[d]	Precision (%)[d]
2,4-D	–	2.6	2.6	95 %	100 %	10 %
2-Phenylphenol	–	1.2	1.2	75 %	170 %	6 %
Azoxystrobin	+	1.7	8.2	95 %	128 %	1 %
Boscalid	–	1.8	8.3	87 %	111 %	3 %
Chlorantraniprole	+	2.7	2.7	95 %	87 %	3 %
Clomazone	+	2.7	1.3	76 %	100 %	1 %
Cyproxitrol	+	3.1	6.3	91 %	118 %	3 %
DEET	+	2.2	8.2	76 %	78 %	4 %
Difenoconazole	+	1.7	0.9	95 %	104 %	1 %
Dimethoate	+	3.8	0.9	92 %	92 %	5 %
Diuron	–	1.7	8.2	92 %	102 %	1 %
Fipronil	–	1.2	8.1	97 %	96 %	6 %
Fipronil-desulfinyl	–	1.2	8.1	101 %	78 %	4 %
Fipronil-sulfide	–	1.1	8.1	97 %	74 %	10 %
Fipronil-sulfone	–	1.2	8.1	96 %	113 %	1 %
Hexazinon	+	3.0	8.3	91 %	117 %	3 %
Imidacloprid	–	4.2	2.1	93 %	152 %	5 %
MCPA	–	2.9	1.1	98 %	112 %	1 %
Methomyl	+	2.7	1.5	93 %	104 %	2 %
Methoxyfenozide	–	1.3	8.1	98 %	72 %	4 %
Metolachlor	+	1.7	8.2	88 %	108 %	2 %
Novaluron	–	1.2	8.8	74 %	81 %	2 %
Pendimethalin	+	1.8	1.8	71 %	74 %	3 %
Propanil	–	1.1	1.2	98 %	138 %	4 %
Propoxur	+	2.8	1.3	76 %	83 %	1 %
Pyriproxyfen	+	2.3	8.2	89 %	98 %	7 %
Simazine	+	2.2	1.8	89 %	77 %	3 %
Thiacloprid	+	4.1	1.0	93 %	97 %	6 %
Thiamethoxam	+	2.8	1.0	92 %	108 %	3 %
Thiobencarb	+	1.6	1.6	77 %	99 %	2 %
Triclocarban	–	1.4	8.1	92 %	97 %	1 %
Triclosan	–	1.2	1.3	89 %	89 %	2 %

Резюме: GC, LC - MS



Совмещенные техники (Hyphenated Technology)

«Направленный» и «ненаправленный» анализ

Targeted and non-targeted analysis

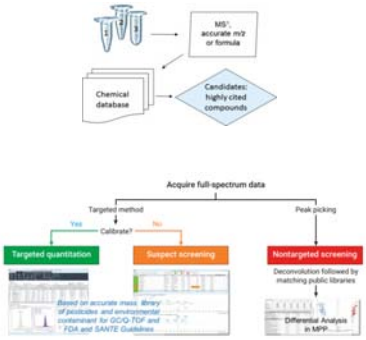
Два вида анализа

Направленный

- Определение целевых соединений
- Известны свойства или поведение: масс-спектр, RT
- Нецелевые примеси не проявляются
- Усилия на повышение селективности и чувствительности

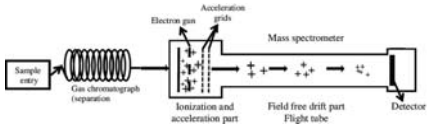
Ненаправленный

- Скрининг всего, что есть в образце
- Не всё можно однозначно определить
- Специальная обработка данных
- Определение известных и неизвестных примесей

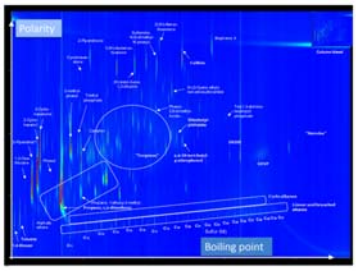


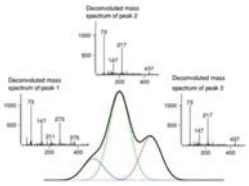
Времяпролётный масс-анализатор

- Ионы разгоняются электрическим полем известной силы
- Получают одинаковую кинетическую энергию
- Скорость ионов зависит от m/z
- Время достижения детектора пропорционально скорости, а значит m/z



Использование хроматографии для дифференциации по точке кипения и полярности





Многомерная хроматография

- Использование двух разных фаз

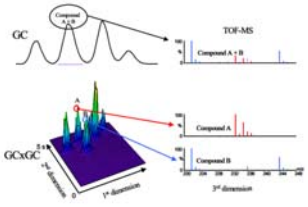


Table 2: Number of detected compounds for some important compound groups for the analyzed samples. The identification frequency is illustrated by a colour code from green = low via yellow = medium to red = high detection frequency.

Sample type	Air		STP				Sediment		Biota				
Compound group	Remote	Urban	Digested sludge	Raw sludge	Influent	Influent particles	Effluent	Contaminated Sediment	Prawns	Cod liver	Common eider	Common shag	Herring gull	Sum
Unidentified	252	212	265	82	271	291	209	237	305	63	216	230	286	2919
PPCPs	26	18	39	25	33	15	242	25	39	54	33	4	34	587
PACs	1	9	50	94	9	3	4	96	45	5	4	2	2	319
Additives	12	15	27	42	34	15	26	15	9	6	8	3	5	219
Phthalates	9	8	8	8	7	8	8	17	1	1	0	0	1	76
Organophosphates	4	7	4	7	7	4	9	5	3	2	2	4	7	65
Pesticides	4	5	5	4	2	2	33	1	5	1	6	2	12	82
Halogens	0	0	6	6	0	1	0	12	0	14	2	10	29	80
Oxy-compounds	0	0	0	12	9	0	4	7	0	0	0	0	0	32
N-compounds	0	0	2	7	1	0	2	0	0	0	0	0	0	12
PFCs	0	0	0	0	3	0	0	0	1	0	0	0	0	4
Sum identified	56	62	141	205	105	48	330	178	103	78	35	25	90	1476
Sum	308	274	406	287	376	339	539	415	408	141	271	255	376	4395

PPCPs: Pharmaceuticals and personal care products,
PACs: Polycyclic aromatic compounds,
Additives: Polymer additives and different other compounds used in technical applications,
Halogens, oxy-, and N-compounds: Compounds not registered in the above groups containing halogen, oxygen, or nitrogen atoms in the organic molecule.

Многомерная HRMS

- Характеристика органических веществ в природных водах

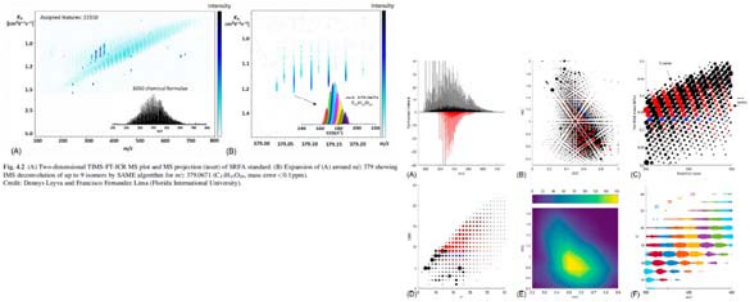


Fig. 4.2 (A) Two-dimensional TIMS-FT-ICR MS plot and MS projection (inset) of SRFA standard. (B) Expansion of (A) around m/z 379 showing IMS deconvolution of up to 9 isomers by SAME algorithm for m/z 379.06711 $(C_{16}H_{11}O_{10})_{-H}$, mass error < 0.1 ppm.
Credit: Demeyo Leyva and Francisco Fernandez Lima (Florida International University).

Метод получает всё большое распространение

- Скрининговые исследования
- Регулярный мониторинг

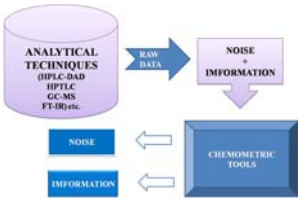
Хемометрия

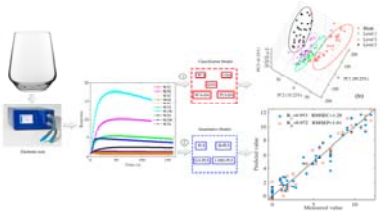
Пример извлечения максимума информации из результатов анализов

Хемометрия

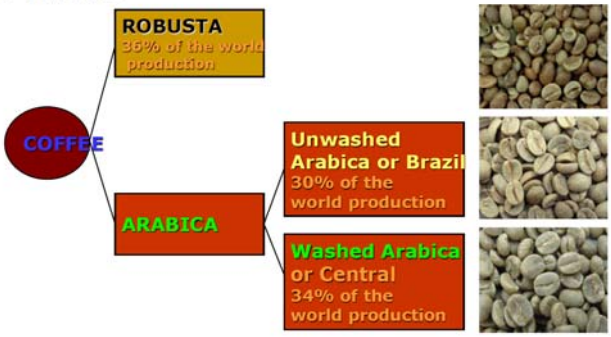
Применение математических и статистических методов для

- Дизайна экспериментов и измерений
- Извлечения максимума информации из результатов анализов

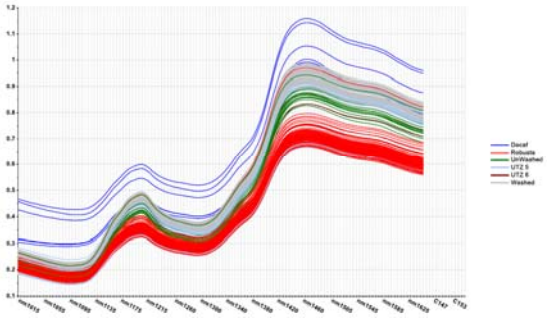


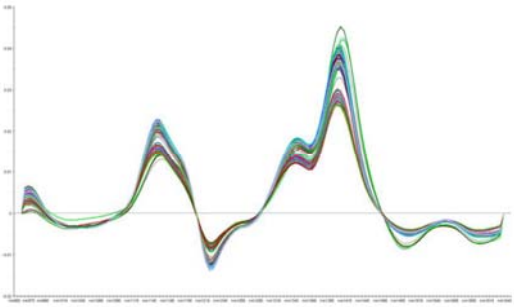


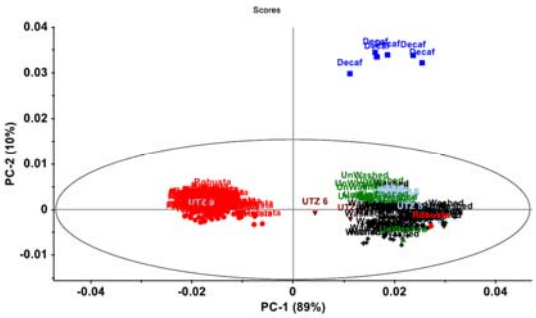
Coffee varieties

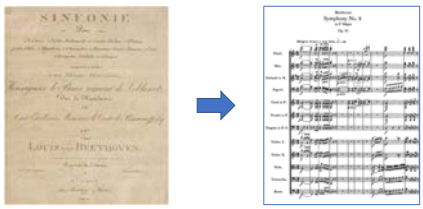


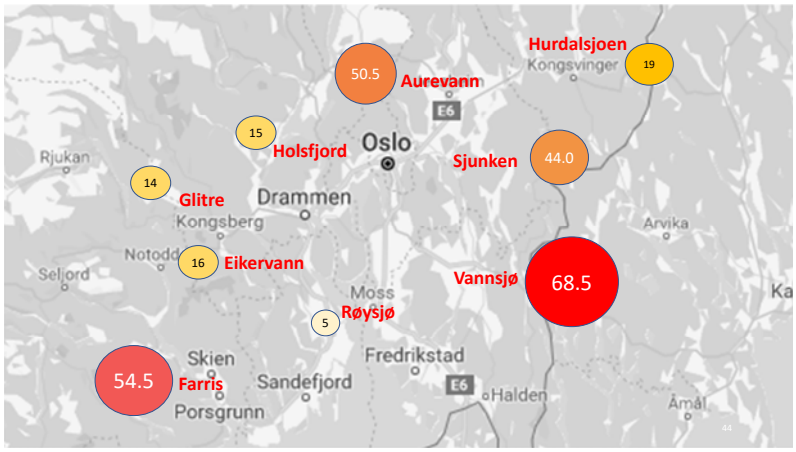
- Using a Perten DA 7250 diode array based NIR instrument spectra are measured for 204 green coffees.
- Green coffee varieties in dataset:
  - Robusta (110)
  - Washed (53)
  - UnWashed (14)
  - UTZ 5 (19)
  - UTZ 6 (2)
  - Decaf (6)



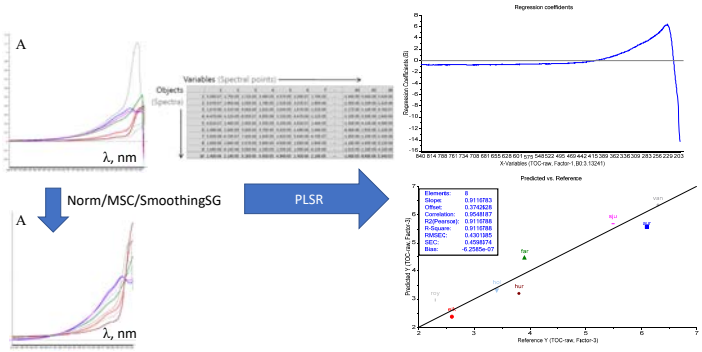






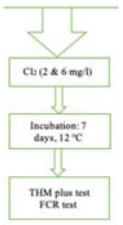


From UV-VIS to TOC

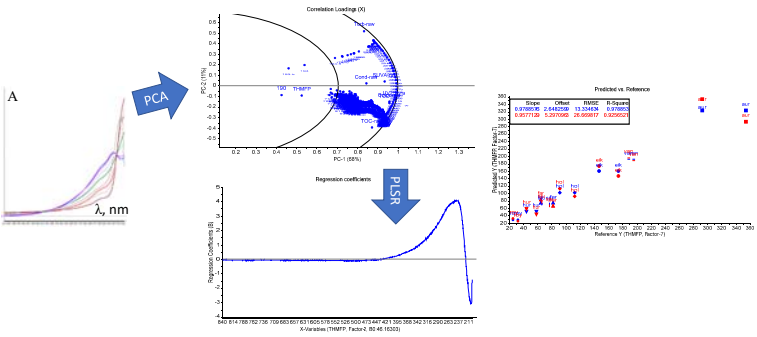


THM Formation Potential (HACH)

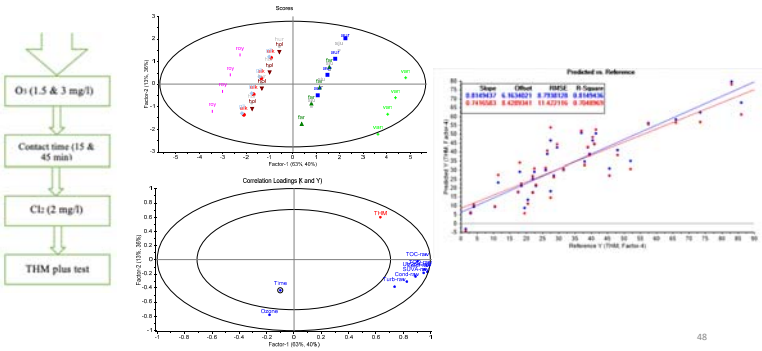
- Worst case scenario – 7 days incubation time
- Function of chlorine dose, TOC, temperature, reaction time, and pH
- Can be used for both design & operation of water treatment system
- Helps to get an idea of the THM max possible concentration



THM Formation Potential

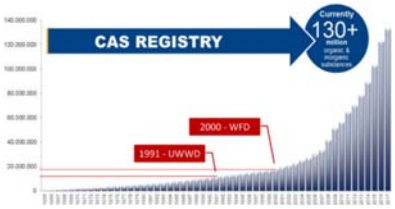


THM concentration in effluent



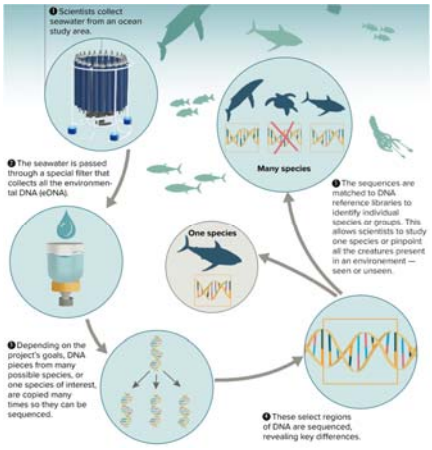
eDNA

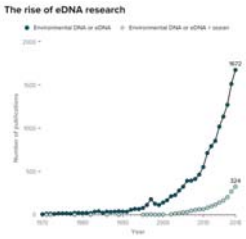
Анализ водных экосистем

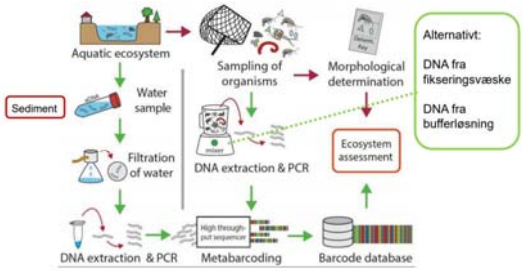


Как успеть с развитием аналитических методов?

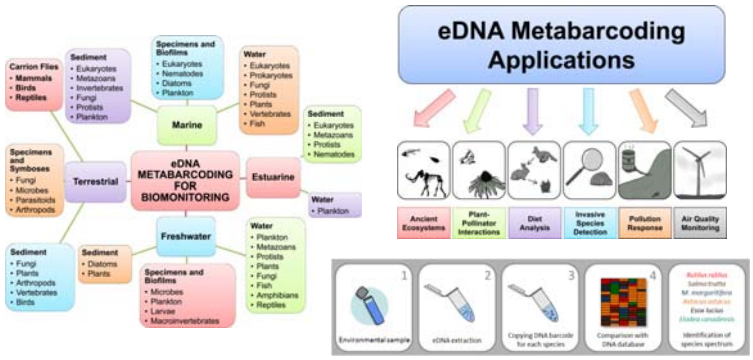
Или анализировать эффекты в экосистеме?







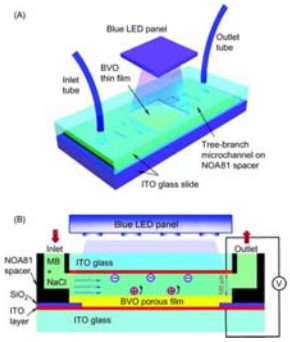
Figur: Vasco Elbrecht & Florian Leese



Другие направления

Total Analysis System (TAS) – “lab-on-a-chip systems”

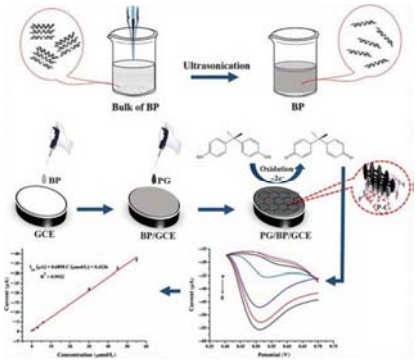
- Quick response in the target analysis
- No requirement for skilled researcher
- Small sample volumes



Фотоэлектрокаталитический реактор

Электрохимические сенсоры

- Стеклоуглеродный электрод для вольтамперометрического определения бисфенола-А



«Зелёная» аналитическая химия

Заключение

- Современные приборы точны и чувствительны
- Многоэлементный анализ доступен
- Применение «направленного» и «ненаправленного» анализа
- Комбинация анализа поллютантов и оценки состояния экосистемы
- Сочетание химического анализа с био-эссе
- Хемометрия
- Микро-системы, сенсоры и зелёная аналитическая химия