

КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ВОДЫ С ПОМОЩЬЮ АНАЛИТИЧЕСКИХ ПРИБОРОВ SHIMADZU

Сухомлинов А. Б.,
директор компании
«ШимЮкрейн» –
генерального
дистрибьютора
SHIMADZU в Украине
и Республике
Молдова

Повышение требований к контролю качества воды неизбежно приводит к увеличению доли инструментальных средств аналитического контроля. С другой стороны, отечественные лаборатории контроля качества воды до сих пор используют устаревшие методы для контроля по ряду показателей. Это касается, прежде всего, контроля обобщенных показателей качества. Важнейшими обобщенными показателями качества являются общий органический углерод и общий связанный азот. Японская приборостроительная корпорация SHIMADZU является крупнейшим мировым производителем приборов для лабораторного и автоматического контроля указанных показателей качества воды.

Приоритету SHIMADZU на мировом рынке анализаторов общего органического углерода (ТОС-анализаторов) в значительной степени способствовал предложенный японскими конструкторами метод низкотемпературного термокаталитического окисления органических соедине-

ний, который в сочетании с бездисперсионным инфракрасным детектором оказался наиболее универсальным, и, при этом, самым надежным и удобным в работе. Кроме указанного режима окисления в некоторых моделях ТОС-анализаторов SHIMADZU используются другие методы: окисление УФ-облучением и химическое окисление.

В настоящее время многие предприятия Украины успешно используют ТОС-анализаторы SHIMADZU, работающие именно по методу низкотемпературного каталитического окисления, решая задачи, связанные не только с определением содержания общего органического углерода в воде различной степени чистоты и в твердых пробах, но также и с определением общего связанного азота (с применением дополнительного хемилюминесцентного детектора). При этом используются приборы как для анализа проб в лабораторном варианте, так и для анализа на потоке (on-line).

Основным блоком современных ТОС-анализаторов является реактор конверсии, функцией которого является перевод всех содержащихся в пробе углеродсодержащих соединений любой структуры и состава в диоксид углерода. В соответствии со стандартом EN 1484 в качестве такого узла конверсии могут использоваться как реакторы термокаталитического окисления, так и реакторы химического окисления в сочетании с ультрафиолетовым облу-

Фото 1.
ТОС-анализатор
модели ТОС-L



чением. Фирма SHIMADZU выпускает несколько моделей ТОС-анализаторов, в которых используются конструкции как первого, так и второго типа реакторов. При этом важно подчеркнуть, что анализаторы с реактором первого типа более универсальны и не имеют ограничений в практическом использовании. Второй метод, как отмечается стандартом EN1484, имеет несколько ограничений, а именно он не может быть использован: для анализа проб с высоким содержанием ТОС; точного анализа природных вод, содержащих гуминовые соединения (трудно вскрываемые в реакторе второго типа); для определения общего азота, а также для анализа проб, содержащих взвешенные частицы (которые могут включать в себя часть общего органического углерода, содержащегося в пробе).

Следует отметить, что именно низкотемпературный (680°C) вариант термokatалитического разложения оказался наиболее удобным с практической точки зрения при использовании реакторов каталитического типа, поскольку применение температуры порядка 900°C (т.е. при температуре, необходимой для работы катализаторов, использовавшихся в ранних моделях ТОС-анализаторов) приводит к образованию стекловидного осадка на поверхности катализатора и быстрому прекращению его работы. В то же время использование нового типа катализатора, работающего при температуре 680°C, сопровождается лишь появлением осадка солей в кристаллической форме, что позволяет легко смывать этот осадок подкисленным раствором даже в автоматическом режиме. Это позволяет использовать ТОС-анализаторы SHIMADZU без замены катализатора в течение нескольких лет. Что же касается ТОС-анализаторов, использующих метод конверсии, сочетающий химическое окисление и УФ-облучение (эта серия приборов у фирмы SHIMADZU имеет аббревиатуру ТОС-V W), то следует отметить одну важную особенность – эти приборы можно использовать для анализа проб воды особой чистоты

(с содержанием ТОС на уровне 0,5 мкг/л), что превышает возможности термokatалитических анализаторов (у них нижний предел измерения 4 мкг/л) за счет особенности процесса химического окисления, при котором реактор способен перерабатывать пробы воды, объем которых больше на порядок. Следует отметить, что повышенная чувствительность анализаторов серии ТОС-V W крайне редко используется для контроля каче-



Фото 2. ТОС-анализатор модели ТОС-4200

ства воды в системах водоснабжения, но представляет большой интерес для электронной промышленности, а также для приборостроительных компаний, выпускающих аппараты для получения особо-чистой воды.

Для решения задач контроля качества воды в настоящее время чаще всего используются ТОС-анализаторы SHIMADZU серии ТОС-L (фото 1). Они позволяют выполнять анализ проб на содержание общего углерода (ТС), общего органического углерода (ТОС), общего неорганического угле-

рода ТИС или ИС (эти две аббревиатуры используются равноправно), нелетучего (неудаляемого продувкой) органического углерода (НРОС) в стандартной конфигурации прибора, а при дополнении стандартного комплекта соответствующими опциями, также и летучего (удаляемого продувкой) органического углерода (РОС) и общего азота (ТН). Все приведенные выше определения и их аббревиатуры даны в соответствии со стандартом EN1484.

Диапазон определяемых концентраций для ТОС-анализатора SHIMADZU моделей ТОС-L CSN (модель, управляемая либо от персонального компьютера, либо от встроенного процессора) и ТОС-L CPN (модель, управляемая только от персонального компьютера) составляет от 4 мкг/л до 35 г/л по углероду и от 5 мкг/л до 10 г/л по азоту. В случае, если требования к чистоте анализируемой воды менее жесткие, целесообразно использовать ТОС-анализатор SHIMADZU моделей ТОС-L CSN и ТОС-L CPN. С помощью указанных моделей приборов можно измерять те же параметры (ТС, ТОС, ИС, НРОС, РОС и ТН), как и с помощью моделей ТОС-L CSN и ТОС-L CPN, но при этом значение нижнего предела измерения для общего углерода несколько выше (50 мкг/л), в то время как для неорганического углерода остается на том же уровне (4 мкг/л). Нижний предел определения азота для этих моделей составляет 20 мкг/л.

Все рассмотренные выше модели ТОС-анализаторов представляют собой средства измерения лабораторного типа. Помимо таких приборов SHIMADZU выпускает многоканальные промышленные анализаторы ТОС-4200 (фото 2) для автоматического анализа на потоке. Эти приборы могут устанавливаться вне лаборатории. Они способны анализировать пробы воды, поступающие одновременно от шести источников.

Для измерения содержания индивидуальных органических соединений в лабораториях контроля качества воды широко применяются



Фото 3. Газовый хроматограф модели GC-2030

газовые и жидкостные хроматографы SHIMADZU с различными детекторами, включая масс-спектрометрические.

Основной моделью газового хроматографа SHIMADZU, применяемого с указанной целью, является модель GC-2030 (фото 3). Основной технической характеристикой любого прибора, предназначенного для количественного анализа, является чувствительность. Пламенно-ионизационный детектор хроматографа GC-2030 имеет самую высокую чувствительность: 1,2 пГ С/сек. Следует отметить, что в хроматографе GC-2030 может быть установлено до четырех детекторов с индивидуальным контролем температуры для каждого и полным электронным контролем газовых потоков.

В газовом хроматографе GC-2030 предусмотрена возможность надежного и безопасного применения водорода в качестве газа носителя, что дает возможность в два раза увеличить скорость хроматографирования и, тем

самым, вдвое увеличить производительность анализа, а также избавляет пользователя от необходимости устанавливать газовые баллоны с дорогим гелием. В этом случае вместо баллонов с гелием можно использовать настольный генератор водорода. При этом нужно учесть, что даже при использовании гелия в качестве газа-носителя, генератор водорода очень часто используется в комплексе обеспечения хроматографического анализа, как источник газа для образования пламени (за исключением случаев использования детектора по теплопроводности). Известно, что водород как газ носитель имеет серьезное преимущество перед гелием. Он обеспечивает значительно более широкий плоский участок на кривой Ван-Деемтера и поэтому позволяет устанавливать более высокие значения линейной скорости. В результате время хроматографирования может быть сокращено в два раза. Чтобы гарантировать устранение риска утечки при работе с газом-носителем водородом, компания SHIMADZU разработала специальный встроенный водородный сенсор. Это устройство не только обеспечивает быстрое обнаружение потенциальной возможности утечки в режиме «standby», но и автоматически отключает поток водорода. Кроме того, прибор имеет функцию автоматической проверки утечки газа-носителя, что особенно полезно при использовании водорода в качестве газа-носителя.

Большое преимущество предоставляют пользователю хроматографа GC-2030 особенности конструкции прибора, обеспечивающие крайне простой, удобный и быстрый способ выполнения рутинных операций по замене колонки и обслуживанию инжекторного порта. Для этой цели используется технология ClickTek, принцип которой известен. Он состоит в обеспечении проведения рутинных монтажных операций вручную без использования каких-либо инструментов. Особенность этой технологии в случае хроматографа GC-2030 состоит в том, что операция требует только одного движения, в отличие от приборов других производителей, где эта операция заключается в ряде последовательных движений, требующих определенной точности. Например, для присоединения колонки, необходимо осуществить только лишь простой поворот коннектора на 90 градусов. Этого будет достаточно для обеспечения надежного герметичного соединения. Аналогично для того,

Фото 4. Газовый хромато-масс-спектрометр с тройным квадруполом модели GCMS-TQ8050NX



чтобы открыть или закрыть инжекторный порт, например, при замене инжекторной вставки, достаточно одного простого движения, чтобы обеспечить герметичность соединения.

С целью идентификации органических соединений неизвестной природы и повышения чувствительности их определения применяются хроматографы с масс-спектрометрическими детекторами (хромато-масс-спектрометры). Во многих случаях для решения задач контроля качества воды достаточно моноквадрупольного хромато-масс-спектрометра (у SHIMADZU таковой является модель GCMS-QP2020NX), но для надежного определения микроколичеств высокотоксичных органических соединений рекомендуется использовать трехквадрупольные хромато-масс-спектрометры. В настоящее время самым чувствительным в мире газовым хроматографом с трехквадрупольным масс-детектором является хромато-масс-спектрометр SHIMADZU модели GCMS-TQ8050NX (фото 4).

Жидкостные хроматографы с различными детекторами, в том числе и ионные хроматографы, также широко применяются для контроля качества воды. При этом наиболее распространенными в лабораториях контроля качества воды являются жидкостные хроматографы модульной конструкции серии LC-20A. В этих приборах в качестве модуля подачи растворителя используются либо насосы модели LC-20AD с максимальным давлением 40 Мпа, либо насосы модели LC-20ADXR с максимальным давлением 66 Мпа.

С насосами обоих указанных моделей можно использовать 9 различных детекторов:

- спектрофотометрический дисперсионный с диапазоном длин волн до 900 нм;
- спектрофотометрический дисперсионный с диапазоном длин волн до 700 нм;
- спектрофотометрический диодно-матричный;
- рефрактометрический;
- флуоресцентный;



Фото 5. Газовый
Жидкостный
хроматограф модели
LC-30A

Фото 6.
Спектрофотометр
УФ-видимого диапазона
модели UV-1900



- кондуктометрический;
- электрохимический (амперометрический);
- светорассеивающий;
- масс-спектрометрический (включая tandemные масс-спектрометры).

В последнее время все чаще стал применяться жидкостный хроматограф категории UHPLC модульной конструкции серии LC-30A (фото 5), у которого максимальное рабочее давление составляет 130 МПа. Главное преимущество этого прибора – отсутствие ограничений по геометрическим параметрам аналитических колонок и размерам частиц применяемого сорбента. Кроме того, данная модель жидкостного хроматографа наиболее эффективна при использовании режима высокоскоростной масс-спектрометрии в системах с тройным квадруполем, что реализовано в новых моделях жидкостных хромато-масс-спектрометров LCMS-8050 и LCMS-8060 (чувствительность масс-спектрометра LCMS-8060 самая высокая среди приборов с тройным квадруполем).

Известно, что в лабораториях контроля воды самыми распространенными приборами являются молекулярные абсорбционные спектрофотометры УФ-Видимого диапазона. Приборы этого типа позволяют выполнять измерения концентрации не только компонентов элементного состава, но и концентрации анионов, а также выполнять измерения по таким показателям, как цветность и мутность. Корпорация SHIMADZU выпускает в настоящее время семь моделей молекулярных

абсорбционных спектрофотометров УФ-Видимого диапазона: UV-1280, UV-1800, UV-1900, UV-2600, UV-2700, UV-3600 и UV-3700. Из них для контроля качества воды применяются четыре модели: UV-1280, UV-1800, UV-1900, UV-2600. Выбор той или иной модели прибора определяется аналитической задачей лаборатории. При выполнении измерений с использованием широких полос поглощения, подходят следующие модели: UV-1280 с фиксированной (5 нм) СПП (спектральной полосой пропускания), UV-1800 и UV-1900 (фото 6) с более узкой фиксированной (1 нм) СПП. При необходимости измерять спектры, состоящие из большого количества узких полос, следует применять высокоразрешающий спектрофотометр с переменным значением СПП модели UV-2600. Этот спектрофотометр имеет регулируемую СПП, минимальное значение которой составляет 0,1 нм.

Для контроля элементного состава проб в лабораторной практике чаще всего используются атомно-абсорбционные спектрометры. Корпорация SHIMADZU рекомендует для анализа



Фото 7. Атомно-абсорбционный спектрометр модели AA-7000

воды прибор модели AA-7000 (фото 7), являющийся образцом автоматизированной современной системы анализа по методу атомной абсорбции. В этом спектрометре двухлучевая оптическая схема с автоматической оптимизацией потока газа и автоматической оптимизацией высоты горелки обеспечивает долговременную стабильность (например, при выполнении подряд 600 измерений относительное стандартное отклонение не превышает 1%), а также надежность результатов при изменении состава матрицы, в том числе в матрицах с высоким содержанием органики. Высококачественная оптика и усовершенствованная конструкция электротермического атомизатора позволяют проводить анализ следовых количеств тяжелых металлов в пробе (например, определение свинца на уровне концентрации 0,05 мкг/л, а определение марганца на уровне концентрации 0,01 мкг/л). В приборе AA-7000 используется система полностью автоматического переключения

режимов атомизации в пламени и электротермической атомизации по соответствующей команде программного обеспечения.

В последнее время для решения задач элементного анализа чаще стали приобретать атомно-эмиссионные оптические спектрометры с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-спектрометры). Корпорация SHIMADZU выпускает две модели таких спектрометров: ICPE-8010 и ICPE-8020, различающихся режимами наблюдения плазмы – двойной (аксиальный и радиальный) в модели ICPE-8020 и одинарный (аксиальный) в модели ICPE-8010 (фото 8). Указанный тип спектрометров за счет одновременного измерения сигналов, принадлежащих различным анализам, имеет преимущество перед атомно-абсорбционными приборами в том случае, когда количество элементно-определений составляет порядка 50 и более в день. Но для решения проблемы повышения чувствительности элементного анализа недостаточно оптического ИСП-спектрометра. Поэтому более перспективным является ИСП-масс-спектрометр, позволя-



Фото 8. Атомно-эмиссионный ИСП-спектрометр модели ICPE-9810

ющий повысить чувствительность на несколько порядков по сравнению с оптическими приборами – атомно-абсорбционными и атомно-эмиссионными ИСП-спектрометрами. Корпорация SHIMADZU выпускает для этой цели ИСП-масс-спектрометр модели ICPMS-2030 (фото 9), который удовлетворяет самым высоким требованиям контроля качества воды по чувствительности, точности измерений и производительности анализа. ▢

Фото 9. ИСП-масс-спектрометр модели ICPMS-2030





SHIMADZU

Excellence in Science

АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

- УФ-ВИД спектрофотометры
- ИК-Фурье спектрометры
- оптические денситометры
- спектрофлуориметры
- атомно-абсорбционные спектрометры
- атомно-эмиссионные спектрометры с искровым возбуждением
- атомно-эмиссионные спектрометры с индуктивно-связанной плазмой
- волнодисперсионные рентгеновские флуоресцентные спектрометры
- энергодисперсионные рентгеновские флуоресцентные спектрометры
- рентгенофлуоресцентные микро-анализаторы
- рентгеновские дифрактометры
- газовые хроматографы и масс-спектрометры
- жидкостные (включая ионные) хроматографы и масс-спектрометры
- времяпролетные масс-спектрометры с блоками MALDI
- анализаторы общего углерода и азота
- дифференциальные сканирующие калориметры и DTG-анализаторы
- гранулометрические анализаторы
- аналитические и платформенные весы, гравиметрические влагомеры
- анализаторы ДНК и другое биотехнологическое оборудование
- атомно-силовые микроскопы
- твердомеры и оборудование для механических испытаний материалов



Генеральный дистрибьютор аналитического оборудования
SHIMADZU в Украине и Республике Молдова:

ООО «ШимЮкрейн»

г. Киев, 01042, ул. Чигорина 18, офис 428/429

Тел./факсы: **(044) 284-24-85, 284-54-97, 390-00-23.**

E-mail: shimukraine@gmail.com