НОВОЕ ОБОРУДОВАНИЕ SHIMADZU ДЛЯ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ВОДЫ

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

Наиболее востребованным средством измерения в области инструментального органического анализа в настоящее время является жидкостный хроматограф. Японская приборостроительная корпорация SHIADZU, занимающая лидирующие позиции в поставках жидкостных хроматографов на рынок Украины, выпустила в 2019 году новую серию жидкостных хроматографов модульной конструкции с общей аббревиатурой LC-40 (Фото 1).

Фото 1. Жидкостный хроматограф модели LC-40

Особенностью данной серии является вариативность насосных систем, позволяющая пользователю подбирать наиболее подходящий для решения их аналитических задач насос с максимальным значением давления 44, 70, 105 либо 130 МПа. Как и жидкостные хроматографы SHIMADZU других моделей, включая модульные (серий LC-20 и LC-30) и моноблочные (серий LC-2030 и LC-2040), новый прибор может быть использован с различными детекторами. В настоящее время наиболее распространенными в лабораториях контроля качества воды являются жидкостные хроматографы модульной конструкции серии LC-20. 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 обеих указанных моделей можно использовать 9 различных детекторов:

1) спектрофотометрический дисперсионный с диапазоном длин волн до 900 нм;

2) спектрофотометрический дисперсионный с диапазоном длин волн до 700 нм;

3) спектрофотометрический диодно-матричный;

4) рефрактометрический;

5) флуоресцентный;

6) кондуктометрический;

7) электрохимический (амперометрический);

8) светорассеивающий;

9) масс-спектрометрический (включая тандемные масс-спектрометры).

В последнее время все чаще стал применяться жидкостный хроматограф категории UHPLC модульной конструкции серии LC-30, 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 последнего самая высокая среди приборов с тройным квадруполем).

В лаборатории контроля качества воды распространены измерения по т.н. обобщенным показателям качества. Важнейшим из них является показатель оценки общего органического загрязнения воды. Правда, чаще всего при этом до сих пор используют устаревшие химические методы. Для современного инструментального контроля качества воды по показателям «общий органический углерод» и «общий связанный азот» корпорация SHIMADZU выпускает приборы, как для лабораторного, так и для автоматического многоканального анализа на потоке.

Приоритету SHIMADZU на мировом рынке анализаторов общего органического углерода (TOC-анализаторов) в значительной степени способствовал предложенный японскими конструкторами метод низкотемпературного термокаталитического окисления органических соединений, 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 TOC-анализаторов SHIMADZU используются другие методы: окисление УФ-облучением и химическое окисление.

В настоящее время многие предприятия Украины успешно используют TOC-анализаторы SHIMADZU, работающие именно по методу низкотемпературного каталитического окисления, для решения задач, связанных 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 TOC-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 EN1484 в качестве такого узла конверсии могут использоваться, как реакторы термокаталитического окисления, так и реакторы химического окисления в сочетании с ультрафиолетовым облучением. Фирма SHIMADZU выпускает несколько моделей TOC-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

Фото 2. TOC-анализатор модели TOC-L

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 TOC; для 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 термокаталитического 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, применявшихся в ранних моделях TOC-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, который легко смывается подкисленным раствором даже в автоматическом режиме. Это позволяет использовать TOC-анализаторы SHIMADZU без замены катализатора в течение нескольких лет. Что же касается TOC-анализаторов, использующих метод конверсии, сочетающий химическое окисление и УФ-облучение (эта серия приборов у фирмы SHIMADZU имеет аббревиатуру TOC-V W), то следует отметить одну важную особенность – эти приборы можно использовать для анализа проб воды особой чистоты (с содержанием TOC на уровне 0,5 мкг/л), что превышает возможности термокаталитических анализаторов (у них нижний предел измерения 4 мкг/л). Это объясняется особенностью процесса химического окисления, при котором реактор способен перерабатывать пробы воды, объем которых больше на порядок. Следует отметить, что повышенная чувствительность анализаторов серии TOC-V W крайне редко используется для контроля качества 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 TOC-анализаторы SHIMADZU серии TOC-L (Фото 2). Они позволяют выполнять анализ проб на содержание общего углерода (TC), общего органического углерода (TOC), общего неорганического углерода (TIC или IC – эти две аббревиатуры используются равноправно), нелетучего (неудаляемого продувкой) органического углерода (NPOC)

в стандартной конфигурации прибора, а при дополнении стандартного комплекта соответствующими опциями – также и летучего (удаляемого продувкой) органического углерода (POC) и общего азота (TN). Все приведенные выше определения и их аббревиатуры даны в соответствии со стандартом EN1484.

Для TOC-анализатора SHIMADZU моделей TOC-L CSH (модель, управляемая либо от персонального компьютера, либо от встроенного процессора) и TOC-L CPH (модель, управляемая только от персонального компьютера) диапазон определяемых концентраций 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 TOC-анализатор SHIMADZU моделей TOC-L CSN и TOC-L CPN. С помощью приборов указанных моделей можно измерять те же параметры (TC, TOC, IC, NPOC, POC и TN), как и с помощью моделей TOC-L CSH и TOC-L CPH, но при этом значение нижнего предела измерения для общего углерода несколько выше (50 мкг/л), а 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 TOC-анализаторов представляют собой средства измерения лабораторного типа. Помимо таких приборов SHIMADZU выпускает многоканальные промышленные анализаторы TOC-4200 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, кроме жидкостных (см. выше), применяются также и газовые 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.

Фото 3. Газовый хроматограф модели GC-2030

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

Фото 5. Спектрофотометр УФ-видимого диапазона модели UV-1900

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, 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).

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 5) 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

Фото 6. Атомно-абсорбционный спектрометр модели AA-7000

SHIMADZU рекомендует для анализа воды прибор модели AA-7000 (Фото 6), 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, различающихся режимами наблюдения плазмы – двойной (аксиальный и радиальный) в модели ICPE-8020 и одинарный (аксиальный) в модели ICPE-8010 (Фото 7). Указанный тип спектрометров за счет одновременного измерения сигналов, принадлежащих различным аналитам, имеет преимущество перед атомно-абсорбционными приборами в том случае, когда количество элементо-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, позволяющий 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 8), который удовлетворяет самым высоким требованиям контроля качества воды по чувствительности, точности измерений и производительности анализа.

Фото 7. Атомно-эмиссионный ИСП-спектрометр модели ICPE-9810

Фото 8. ИСП-масс-спектрометр модели ICPMS-2030