

ДИАГНОСТИКА ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ПРИРОДНЫХ И ПРОМЫШЛЕННЫХ ВОД

Семенова И.В.¹, Суровяткина Д.Г.²

¹Московский государственный машиностроительный университет (МAMИ), Москва, vzpi_semenova@mail.ru

²ООО «ЕСТОС Техно», dasha00007@mail.ru

В работе рассмотрены вопросы аналитического контроля элементного состава природных и промышленных вод. Осложнение экологической обстановки, внедрение современных методов подготовки и очистки водных систем требуют освоения новых более высокоточных и информативных методов анализа, т.к. промышленные воды отличаются от природных сложностью состава. В работе дана характеристика спектральных методов анализа, включая пределы обнаружения. Представлены достоинства и недостатки различных методов анализа, таких как атомно-эмиссионный анализ, атомно-абсорбционный анализ, масс-спектрометрия, хромато-масс-спектрометрия, по сравнению со стандартными методами анализа воды. Показана перспективность применения методов спектрального анализа и даны рекомендации по их использованию при проведении различных технологических процессов.

Ключевые слова: водные объекты, атомно-абсорбционный метод анализа (ААА), атомно-эмиссионный метод анализа (АЭА), масс-спектральный метод анализа, индуктивно связанная плазма (ИСП).

DIAGNOSIS OF THE ELEMENTAL COMPOSITION OF NATURAL AND INDUSTRIAL WATERS

Semenova I.V.¹, Surovyatkina D.G.²

¹Moscow State University of Mechanical Engineering, vzpi_semenova@mail.ru

²LLC "ESTOS Techno", dasha00007@mail.ru

This paper considers the questions of analytical control of the elemental composition of natural and industrial waters. The complications of the ecological environment, the introduction of modern methods of preparation and purification of water systems require the development of new, more precise and informative methods of analysis, because industrial water differ from the natural complexity of the composition. In the text shows the characteristic spectral methods of analysis, including detection limits. Shown are the advantages and disadvantages of different methods of analysis, such as atomic emission analysis, atomic absorption analysis, mass spectrometry, chromatography-mass spectrometry, compared to standard methods of water analysis. The article shows availability of spectral analysis methods and recommendations for using them during different technological processes.

Keywords: water objects, the atomic absorption method of analysis (AAA), atomic emission analysis method (AEA), mass spectral analysis method, inductively coupled plasma (ICP).

Водоподготовка и водоочистка широко используются в промышленности и охватывают разнообразные производства. К ним могут быть отнесены службы проведения мониторинга водных объектов, подготовка питьевой воды, производство умягченной и обессоленной воды для различных отраслей промышленности, очистка сточных вод и т.д.

Производство питьевой воды является самым крупномасштабным технологическим процессом отрасли.

Питьевая вода – это природная или специально подготовленная вода, пригодная для использования в питьевых целях согласно установленным требованиям, определённым в нормативных документах [1].

Независимо от места производства качество воды должно соответствовать

государственному стандарту, а анализы питьевой воды на отдельные показатели проведены по стандартным методикам [1].

Достоинством стандартных методов анализа питьевой воды является их простота, низкая стоимость и доступность. Методики анализов чётко отработаны и закреплены в различных стандартах, для их выполнения не требуется дорогостоящей аппаратуры.

Недостатки - длительность проведения анализов; селективность каждого метода; определение в отдельной пробе воды только одного элемента, потребность в расходных материалах – химических реагентах.

При проведении контроля за состоянием водных объектов и при осуществлении процессов водоподготовки в промышленности необходимо учитывать более широкий диапазон показателей, многие из которых не предусмотрены в стандартных методиках. Это создаёт трудности при выборе метода контроля и приводит к значительной трате времени и средств в каждом конкретном случае.

В настоящее время для определения элементного состава воды всё чаще начинают использовать методы атомно-спектрального анализа (АСА) [2]. К их числу относятся: атомно-абсорбционный анализ (ААА) с пламенной (ПА) и электротермической атомизацией (ЭТА), атомно-эмиссионный анализ с дуговым или плазменным возбуждением (АЭА-ICP), масс-спектральный анализ. Методы АСА отличаются между собой по возможности одновременного определения количества элементов, по пределам обнаружения отдельных элементов, по времени проведения анализа, по стоимости анализа и по требованиям к квалификации персонала. Всё это затрудняет выработку стандартных рекомендаций и требует проведения дополнительной работы для выбора метода контроля на отдельных конкретных производствах.

В настоящей статье приведен обзор методов определения элементного состава воды, выделены и проанализированы их основные характеристики. На основании проведенных ранее экспериментальных и опытно-промышленных работ [3-10] даны рекомендации по применению методов АСА для промышленных способов очистки и подготовки воды.

Атомно-абсорбционный анализ (ААА) - метод атомно-адсорбционной спектроскопии (ААС), который находит широкое применение для количественного определения малых концентраций элементов, прежде всего металлов, в воде и в водных системах.

Метод основан на явлении резонансного поглощения излучения видимого или ультрафиолетового диапазона свободными невозбужденными атомами.

Первоначально соединения, которые входят в состав анализируемой пробы, переводят в элементное состояние — атомный пар, состоящий из свободных невозбужденных атомов. Этот процесс, называемый атомизацией, осуществляют путем нагрева пробы до температуры

2000—3000 °С при помощи одного из двух методов: пламенного (в пламени горелки) или электротермического (в графитовой печи). Далее через слой атомных паров пробы, получаемых с помощью атомизатора, пропускают излучение в диапазоне 190-850 нм. Мерой концентрации элемента служит оптическая плотность $A = \lg(I_0/I)$, где I_0 и I - интенсивности излучения от источника соответственно до и после прохождения через поглощающий слой.

Атомно-абсорбционный анализ применяют для определения около 70 элементов, главным образом металлов. Пределы определения элементов зависят от источника нагрева пробы. При атомизации вещества в пламени они составляют 1-100 мкг/л (табл. 1). Относительно стандартное отклонение в оптимальных условиях измерений достигает 0,2-0,5%. При атомизации с применением графитовой печи пределы определения элементов в 100—1000 раз ниже. Относительное стандартное отклонение составляет 0,5—1,0%.

В автоматическом режиме работы пламенный спектрометр позволяет анализировать до 500 проб в час, а спектрометр с графитовой печью - до 30 проб.

Достоинства атомно-абсорбционного анализа - простота, высокая селективность и малое влияние состава пробы на результаты анализа.

Ограничения метода - невозможность одновременного определения нескольких элементов, низкая скорость анализа, сложность и длительность подготовки пробы.

Атомно-эмиссионный анализ (АЭА) — метод количественного определения элементов, основанный на явлении ионизации свободных атомов при высокотемпературном нагреве (при температуре 3500—8000 °С). Последующий переход атомов из возбужденного в нормальное состояние сопровождается излучением определенных длин волн. Спектр излучения для атомов каждого элемента строго индивидуален, а интенсивность излучения зависит от концентрации элемента. По спектру излучения проводят идентификацию элемента, а по интенсивности излучения — его количественное определение в пробе. *Отличительной особенностью метода АЭА* является высокая чувствительность при одновременном определении легко ионизируемых атомов элементов — лития, натрия, калия, рубидия, цезия, кальция, марганца, цинка, кадмия, серебра и др. Одновременно методом АЭМ можно определить 30 элементов.

Разновидностью метода АЭА является метод АЭА - ИСП - с индуктивно связанной плазмой (ИСП). Для получения плазмы используется энергия высокочастотного переменного тока, передаваемая посредством магнитной индукции атомам инертного газа (аргона). Температура ионизации в этом случае достигает 5000—10000 °С, а аналитические возможности метода значительно расширяются. Появляется возможность определения атомов с высокой энергией ионизации — железа, урана и др. Этот вариант АЭА отличается высокой чувствительностью анализа, точностью и хорошей воспроизводимостью результатов

(табл. 1, методы 1 и 2).

Достоинством метода АЭА является возможность одновременного количественного определения большого числа элементов, высокая точность анализа, низкие пределы обнаружения.

Ограничения метода - высокая стоимость анализа, трудность подготовки проб для некоторых промышленных вод, невозможность определения органических соединений, для проведения анализа требуются высококвалифицированные специалисты.

Ниже приведены пределы определения отдельных элементов для различных методов анализа (табл. 1).

Таблица 1

Пределы определения концентрации элементов (мкг/ дм³) в воде различными методами анализа

№ п/п	Элемент	ПДК _{рыб.} , мг/дм ³	Методы анализа				
			№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
1	Литий (Li)	0,08	0,15	0,3	0,8	0,06	0,06
2	Барий (Ba)		0,15	0,03	15	0,3	0,01
3	Бор (B)	0,5	1,95	1	100	20	0,2
4	Натрий (Na)	120	6,25	0,5	0,3	0,01	0,7
5	Калий (K)	50	16,2	1	3	0,01	0,1
6	Магний (Mg)	40	2,05	0,04	0,15	0,01	0,2
7	Алюминий (Al)	0,04	2,65	1	45	0,1	0,03
8	Кремний (Si)	10	5,2	10	90	1	0,5
9	Кальций (Ca)	180	2,1	0,05	-	0,01	0,3
10	Фосфор (P)	2	18,6	4	7500	130	0,04
11	Титан (Ti)	0,06	1	0,4	75	0,04	0,02
12	Ванадий (V)	0,001	0,9	0,5	60	0,1	0
13	Хром (Cr)	0,02	1,05	0,2	3	0,01	0,01
14	Марганец (Mn)	0,01	0,21	0,1	1,5	0,01	0,01
15	Железо (Fe)	0,1	0,15	0,1	5	0,06	0,03
16	Кобальт (Co)	0,01	1,3	0,2	9	0,15	0,01
17	Никель (Ni)	0,01	1,7	0,5	6	0,07	0,02
18	Медь (Cu)	0,001	1,6	0,4	1,5	0,02	0,01
19	Цинк (Zn)	0,01	0,65	0,2	1,5	0,02	0,08
20	Сера (S)	10	19,5	10	--	--	--
21	Стронций (Sr)		0,15	0,05	3	0,03	0
22	Свинец (Pb)		5,1	1	15	0,05	0,01

Примечание: № 1 - метод АЭА, прибор ICPE-9000; № 2 - метод АЭА - ICP, прибор Optima 5300DV; № 3 - метод ААА, прибор AAnalyst 800; № 4 - метод ААА-ЭТА, прибор AAnalyst 800; № 5 — метод МСА – ИСП.

Область применения метода АЭА та же, что и метода ААА, поэтому выбор этих методов должен осуществляться с учетом преимуществ и недостатков, значимых для конкретных аналитических задач.

В своих исследованиях мы использовали метод ААА для определения состава природной воды подземных источников [4-7]; для анализа эффективности работы систем аэрации [8; 9]; для изучения состава щелочных и кислотных композиций, применяемых в процессе обработки металлов; при изучении закономерностей осаждения тяжелых металлов в процессе очистки нефтемасляных стоков [10]. На основании проведенных исследований мы получили положительные результаты и можем рекомендовать метод ААА для контроля за качеством воды в перечисленных выше процессах.

Метод ААА имеет ограничения при анализе промышленно-бытовых стоков с высокой концентрацией в пробе органического ила. Для этих систем должна быть усовершенствована система пробоотбора.

Метод АЭА дал положительные результаты при определении состава воды поверхностных и подземных источников [4; 7; 8], при контроле работы системы аэрации [9]; при приготовлении обессоленной и высокочистой воды; при изучении процесса изменения состава растворов при обработке металлов.

Масс-спектрометрия (МСА) — это метод анализа, основанный на определении ионов анализируемого вещества в зависимости от величины отношения их массы к заряду.

Первоначально проводят ионизацию атомов (молекул) анализируемого вещества, используя для этих целей один из трех источников ионизации: метод электронного удара, химической ионизации или индуктивно связанную плазму (ИПС). Образующиеся ионы, попадая в магнитное поле масс-анализатора, при пересечении силовых линий начинают двигаться по окружности, радиус которой зависит от напряженности магнитного поля, энергии иона и отношения его массы к заряду. Масс-спектр каждого вещества индивидуален. Это позволяет идентифицировать неизвестное вещество путем сравнения его масс-спектра со спектрами известных веществ, хранящихся в библиотеке.

Масс-спектрометрический метод анализа с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) является одной из разновидностей спектральных методов анализа. Сущность метода заключается в том, что в центральном канале горелки, входящей в состав установки, образуется плазма с температурой 7000–8000 К. При вводе в прибор анализируемого образца под действием высокой температуры происходит диссоциация и ионизация веществ, входящих в его состав. Образовавшиеся положительно заряженные ионы проходят через систему ионной оптики и анализатор, где происходит фильтрация ионов по массе и детектирование интенсивности ионного потока.

Метод ИСП-МС признан эффективным, быстрым и высокочувствительным методом количественного анализа. Он наиболее информативен для определения металлов и отдельных неорганических элементов. Использование метода ИСП-МС позволяет одновременно определить многие элементы в широком диапазоне изменений концентраций при их совместном присутствии. Как показывают данные таблицы 1, метод ИСП-МС является наиболее чувствительным из всех применяемых методов анализа.

Достоинства метода являются: высокая чувствительность обнаружения элементов (0,1-0,001 мкг/л); широкий диапазон измеряемых концентраций (7–8 порядков); простота в подготовке пробы и обслуживании установки; быстрота проведения анализа (3-5 минут).

Ограничения метода: невозможно определить некоторые элементы (H, C, N, F, Cl), в отдельных случаях вызывает трудности анализ высокосолевых систем, не удаётся дифференцировать органические соединения.

Поэтому перед использованием метода ИСП-МС для анализа конкретных объектов должна быть проведена его предварительная апробация.

В своих исследованиях мы применяли метод МСА при анализе состояния природных источников воды [7], при проведении процесса аэрации [8], для контроля за производством высокочистой воды. В [11] показана возможность использования масс-спектрального метода для анализа природных водных объектов.

При необходимости одновременного определения в воде неорганических и органических соединений используют *метод хромато-масс-спектрометрии (ХМСА)*.

Органические вещества в большинстве случаев представляют собой многокомпонентные смеси индивидуальных компонентов. Задача аналитического анализа состоит в том, чтобы определить количество компонентов органической фракции, идентифицировать их и узнать, какое количество каждого соединения содержится в смеси. Для выполнения этой задачи идеальным вариантом является сочетание хроматографии с масс-спектрометрией.

Приборы, в которых масс-спектрометрический детектор скомбинирован с газовым хроматографом, называются хромато-масс-спектрометрами («Хромасс»).

Если органические соединения невозможно разделить на компоненты с помощью газовой хроматографии, то используют жидкостную хроматографию. Комбинацию жидкостных хроматографов с масс-спектрометрами называют ЖХ/МС (на английском языке *LC/MS*).

Достоинства метода ХМСА — возможность совместного определения широкого спектра неорганических и органических соединений, высокая чувствительность метода.

Ограничения метода — длительность и сложность проведения анализа, высокая стоимость.

Мы использовали метод ХМСА для определения состава сложного природного композита — «Гидро Икс» (Hydro X A/S, Дания) [12-14]. Продолжительность анализа составила двое

суток.

При изучении состава осадков, образующихся при подготовке воды, информативным оказался метод рентгено-флуоресцентной спектроскопии [15].

Список литературы

1. Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия. - 2012. - С. 249.
2. Марченко Е.М., Пермяков А.Б., Семенова И.В. Метод водоподготовки для предотвращения накипи и коррозии в системах теплоснабжения промышленной энергетики // Энергосбережение и водоподготовка. - 2011. - № 4. - С. 44-48.
3. СанПин 2.1.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества.
4. Семенова И.В. Промышленная экология : учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений. – М. : ИЦ «Академия», 2009. - 538 с.
5. Семенова И.В., Зыбина Н.Ю., Щеголева Ю.И. Приоритетные экотоксиканты в природных водах Подмосквья // Энергосбережение и водоподготовка. - 2013. - № 3 (83). - С. 57-60.
6. Семенова И.В. Физико-химическая модель комплексной очистки воды в процессе аэрации // Энергосбережение и водоподготовка. – 2014. - № 1. - С. 38-42.
7. Семенова И.В., Семенова З.В., Кузнецова Л.В., Зыбинский А.М., Зыбина Н.Ю. Самоосаждение катионов тяжелых металлов при стабилизации природной воды. Нестационарные энергоресурсосберегающие процессы и оборудование в химической, нано- и биотехнологии (НЭРПО-2013) : материалы III Международной научно-технической конференции. - М. : МГОУ, 2012. - С. 257-260.
8. Семенова И.В., Иванова Е.И. Анализ эффективности очистки сточных вод ТЭС в прудах-отстойниках // Энергосбережение и водоподготовка. – 2011. - № 5. - С. 47-50.
9. Семенова И.В., Зыбинский А.М., Зыбина Н.Ю. Адаптация метода масс-спектрометрического анализа для определения состава воды природных объектов // Энергосбережение и водоподготовка. - 2012. - № 6 (80). - С. 27-29.
10. Семенова И.В., Кошелева Л.Ф., Хорошилов А.В. Хромато-масс-спектрометрический метод исследования состава органических примесей в природных коагулянтах // Известия Академии промышленной экологии. - 2003. - № 1. - С. 71-73.
11. Семенова И.В., Кошелева Л.Ф. Анализ и идентификация органической фракции в составе корректирующего реагента Гидро-икс // Энергосбережение и водоподготовка. – 2005. - № 4. - С. 13-14.
12. Семенова И.В., Симонова С.В. Идентификация неорганических компонентов в препарате

для коррекционной обработки воды // Известия Академии промышленной экологии. – 2005. - № 2. - С. 35-37.

13. Семенова И.В., Хорошилов А.В., Тимофеев М.В. Рентгенофлуоресцентная спектроскопия как метод исследования осадков, образующихся в процессе водоподготовки // Известия Академии промышленной экологии. – 2003. - № 4. – С. 61-64.

14. Хорошилов А.В., Семенова И.В., Симонова С.В. Закономерности образования кальцита при щелочной обработке воды // Энергосбережение и водоподготовка. - 2004. - № 3. – С. 20-222.

15. Хорошилов А.В., Семенова И.В. Физико-химическая модель образования карбоната кальция в слабощелочных растворах // Энергосбережение и водоподготовка. - 2005. - № 5. - С. 25-27.

Рецензенты:

Ефремов Г.И., д.т.н., профессор, кафедра ПТМ и КХП ИИЭХМ МГМУ, г. Москва;

Елеев А.Ф., д.т.н., профессор, ФГУП «ГосНИИОХТ», г. Москва.