

К ВОПРОСУ ОБ АНАЛИЗЕ ОБЩЕГО **ОРГАНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА** В ПРОБАХ ВОДЫ

Проанализированы методы определения содержания органического углерода в пробах воды. Установлена необходимость перехода от оценочных методов к современным методам прямого измерения массовой концентрации органического углерода. Рассмотрены устройство и принцип действия некоторых ТОС-анализаторов. Показана перспективность использования отечественных анализаторов «ТОПАЗ-НС» для определения содержания общего органического углерода при выполнении природоохранных и санитарно-гигиенических измерений.

При обсуждении перспектив использования ТОС-анализаторов в лабораторной практике довольно часто задаётся вопрос о возможности рассчитать значения БПК и ХПК по результатам измерения общего углерода. Вопрос закономерный, поскольку определение этих показателей выполняется многими лабораториями и входит в различные виды отчётности. Каждый раз при ответе на этот вопрос мне вспоминается старая индийская притча о слепцах и слоне. Когда для того, что бы узнать, что есть слон, они ощупали разные части этого животного и долго спорили, на что же слон больше похож: на толстый канат или на столб?

Подобно этому, за неимением других возможностей для оценки загрязнённости воды органическими соединениями углерода, было разработано несколько показателей, косвенно характеризующих валовое содержание органического углерода в анализируемой пробе. Наиболее часто для этого используется показатель «окисляемость».

В общем случае понятие «окисляемость» характеризует содержание в воде как органических, так и неорганических ве-

Г.В. Ягов*, кандидат физико-математических наук, главный специалист, ООО «Информаналитика»

ществ, способных соединяться с кислородом при определённых условиях. К настоящему времени наиболее распространены следующие показатели: биохимическое потребление кислорода (БПК), перманганатная окисляемость (ПО) и химическое потребление кислорода (ХПК), измеряемые в $\text{мгО}_2/\text{дм}^3$. Эти показатели стали настолько привычными, что их связь с исходной задачей — определение содержания в пробе органических соединений углерода — оказалась утраченной. Если продолжить аналогию, мы измеряем длину хобота или диаметр ноги и по этим косвенным показателям должны бы судить о размере слона, но беда в том, что, собственно о слоне-то уже и забыли.

Лет тридцать назад появились и стали интенсивно развиваться методы прямого измерения общего органического углерода (то есть научились непосредственно измерять слона). Эти методы заключаются в полном окислении пробы и определении количества содержащегося в ней углерода по количеству выделившегося углекислого газа. Такой способ определения органического углерода получил название **ТОС-анализ** (от английского Total Organic Carbon).

В приборах, серийно выпускаемых в настоящее время, процесс окисления осуществляется следующими способами.

1. Химическое окисление. Используются сильные окислители, в основном персульфаты. Этот метод подходит для анализа чистых вод, таких как питьевая вода и технологическая вода для фармацевтической промышленности.

2. Ультрафиолетовое окисление (фотоокисление). Органические соединения окисляются под воздействием жёсткого УФ-излучения с длиной волны в диапазоне 160...190 нм (в некоторых случаях используют более доступный диапазон 200...400 нм). В результате образуется CO_2 , который переносится к детектору потоком газа-носителя. Иногда для повышения эффективности фотоокисление комбинируется с персуль-

*Адрес для корреспонденции: yagov@yandex.ru

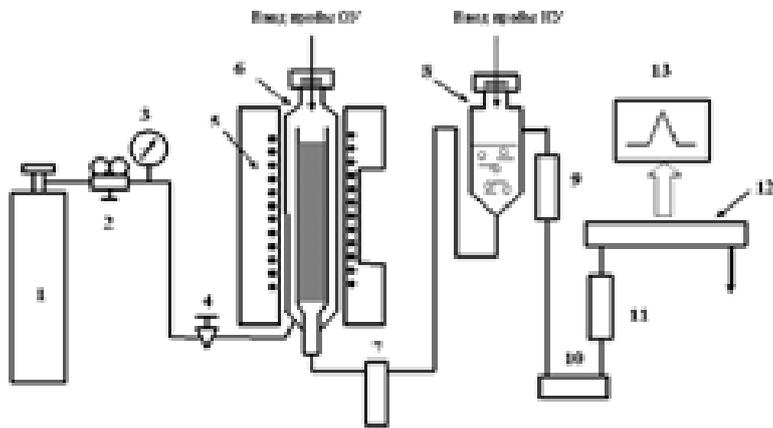


Рис. 1. Устройство типового ТОС-анализатора.

Условные обозначения:

- 1 – баллон со сжатым воздухом, 2 – редуктор, 3 – манометр,
- 4 – вентиль, 5 – нагревательная печь, 6 – термореактор с катализатором, 7 – влагопоглотитель, 8 – реактор-барботёр, 9 – влагопоглотитель I ступень, 10 – влагопоглотитель II ступень, 11 – фильтр галогенов, 12 – ИК-детектор CO_2 , 13 – вывод информации

фатным. Этот метод подходит для анализа особо чистой воды, используемой в технологических целях.

3. **Высокотемпературное окисление.** Проба сжигается в присутствии кислорода при температурах от 680 до 1200 °С (в различных моделях серийных приборов). Метод пригоден для анализа практически любых типов вод: питьевой воды, природных вод подземных и поверхностных водоёмов, а также очищенных и неочищенных сточных вод.

Для полного окисления углеродсодержащих веществ до CO_2 и H_2O чаще всего применяют метод каталитического окисления, позволяющий достигать хороших результатов при более низких температурах, не превышающих 950 °С. Объём пробы, используемой для анализа этим методом, очень мал (10...2000 мкл).

Заключительной стадией всех методов определения ТОС является регистрация количества углекислого газа, образовавшегося в результате окисления органических веществ. Наиболее часто для этой цели используется недисперсионный инфракрасный детектор (NDIR). Принцип его действия основан на регистрации поглощения диоксидом углерода излучения с длиной волны 4,26 мкм (2350 см^{-1}), что позволяет напрямую определять концентрацию образовавшегося диоксида углерода. Перенос

CO_2 к детектору осуществляется потоком сверхчистого газа-носителя (воздуха или кислорода).

Возможно использование и других методов детектирования, способных обеспечить достаточную чувствительность анализа, например, спектрофотометрические системы, гравиметрия, а также метод кислотно-основного титрования.

Резюмируя рассмотренные примеры, можно сделать вывод, что методы высокотемпературного окисления могут применяться более широко, чем химические или УФ-обработка. Это связано с тем, что они проще в реализации, позволяют производить анализ проб сложного состава и, кроме того, обладают лучшей воспроизводимостью. При этом метод термического окисления решает задачи окисления как летучих, так и нелетучих органических соединений, в то время как методы «мокрого» окисления годятся лишь для нелетучих веществ.

Рассмотрим в качестве примера устройство и работу типового ТОС-анализатора, использующего метод высокотемпературного окисления и оснащённый недисперсионным инфракрасным детектором CO_2 . В данном случае в состав прибора входят два отдельных устройства, которые используются для определения массовой концентрации неорганического углерода и общего углерода (рис. 1).

Реактор для анализа неорганического углерода (8) представляет собой устройство (барботёр), в котором газ-носитель пропускается через слой жидкости. В барботёр помещается небольшое количество кислоты, используемой для окисления пробы. В реакторе-барботёре предусмотрено герметичное уплотнение (септа), через которое при помощи шприца вводится жидкая проба. В результате взаимодействия кислоты с карбонатами и гидрокарбонатами пробы выделяется углекислый газ, посредством газа-носителя он переносится в ИК-детектор (12), на входе которого установлены влагопоглотители (9, 10), предотвращающие попадание паров воды в оптический тракт.

Градуировка канала измерения неорганического углерода производится по специально подготовленным растворам карбонатов/гидрокарбонатов, концентрация которых пересчитывается на содержание углерода. В дальнейшем определение содержания неорганического углерода в ис-

следующей пробе происходит на основании построенного градуировочного графика. Процесс однократного измерения занимает не более 4-5 мин.

Тракт измерения содержания общего углерода включает термореактор с катализатором (6), помещённый в нагревательную печь (5).

При выполнении измерений общего углерода проба воды вводится через герметичное уплотнение и попадает на нагретый катализатор (6), где происходит её испарение и окисление. Продукты окисления переносятся потоком газа-носителя, осушаются во влагопоглотителе (7) и, проходя реактор (8) и второй влагопоглотитель (9-10), переносятся в область ИК-детектора (12), который регистрирует сигнал поглощения углекислого газа.

Градуировка прибора по общему углероду производится по водным растворам органических веществ и/или карбонатов, концентрация которых пересчитывается на содержание углерода. В дальнейшем определение содержания общего углерода в исследуемой пробе происходит на основании построенного градуировочного графика. Процесс однократного измерения занимает не более 4-5 мин.

Необходимо отметить, что если из пробы воды предварительно удалить неорганический углерод, то после ввода пробы в термореактор будет происходить прямое измерение содержания общего органического углерода.

Рассмотрим некоторые ТОС-анализаторы, представленные в настоящее время на рынке. Неплохой обзор этого класса приборов, применительно к вопросам контроля технологических вод в энергетике, представлен в работе [1].

Несколько лет назад компания «Shimadzu» с головным офисом в Японии выпустила серию анализаторов ТОС-V. Эти анализаторы используют метод термokatалитического окисления и позволяют определять общий органический углерод в водных образцах различной чистоты.

По принципу детектирования эти приборы делятся на две группы: приборы, использующие детектор электропроводности, и приборы, снабжённые недисперсионным ИК-детектором.

Характерной особенностью анализаторов фирмы Shimadzu является использование функциональной клавиатуры, расположенной на лицевой панели, для выбора

Ключевые слова: качество воды, общий органический углерод, ТОС-анализатор, анализатор углерода, химический анализ

режимов работы; управление прибором осуществляется встроенным микропроцессором. Имеется встроенный модуль пробоподготовки.

Анализаторы модели ТОС-V («Shimadzu») позволяют определять следующие показатели: общий углерод (**ТС**), общий органический углерод (**ТОС**), общий неорганический углерод (**ТИС**), общий нелетучий углерод (**НПОС**)

Показатели: общий азот (**TN**) и общий летучий углерод (**РОС**) определяются опционально, при наличии соответствующих приставок к прибору.

Важным достоинством приборов ТОС-V является использование катализатора, работающего при невысоких температурах (680-720 °С). Такое техническое решение не позволяет осадку солей, образующемуся на поверхности катализатора, перейти в аморфную форму и обеспечивает лёгкое смывание осадка после проведения измерений.

В настоящее время фирма «Shimadzu» выпускает ТОС-анализаторы серии ТОС-L. С помощью этих приборов можно измерять те же параметры (ТС, ТОС, ИС, НПОС, РОС и TN). К этим анализаторам производится специальная приставка, позволяющая определять ТС, ТОС и ИС в твёрдых образцах; анализ производится при температуре 950-980 °С в токе чистого кислорода.

Немецкая компания «Analytik Jena AG» производит серию анализаторов углерода и азота multi N/C. Эту серию составляет довольно большой ассортимент анализаторов, работающих на принципе термокatalитического окисления при температурах от 850 °С до 1500 °С, которые позволяют выполнять анализ не только вод различной степени загрязнённости (от сточных до высокочистых), но и твёрдых образцов.

В приборах этой серии реализована возможность проточного ввода пробы. Особенностью этого типа анализаторов является система одновременной продувки и ввода пробы, что вдвое повышает производительность прибора при анализе большого числа проб.

Анализаторы общего углерода и связанного азота серии multi N/C применимы для решения широкого круга задач и позволяют в автоматическом режиме определять общий углерод (ТС), общий неорганический углерод (ТИС), общий органический углерод (ТОС) и общий связанный азот (TN_b).



Рис. 2. Внешний вид анализатора общего углерода «ТОПАЗ-НС»

Ввод проб — инъекционный с помощью микрошприца или проточно-инжекционный с помощью специального пневмоустройства. Проточно-инжекционный способ ввода проб позволяет вводить значительные объёмы проб и за счёт этого получать более высокую чувствительность определения.

Фирма «Elementar» (Германия) производит серию автоматических анализаторов LiquiTOC, также использующих принцип высокотемпературного каталитического окисления. Приборы этой серии позволяют определять растворённые углеродсодержащие соединения — неорганический углерод, летучий органический углерод и нелетучий органический углерод [2].

В основе автоматического анализатора общего и органического углерода LiquiTOC лежит принцип двухступенчатого испарения и разложения пробы с последующим высокотемпературным окислением паров на слое катализатора. Этот подход реализуется с помощью двухзонного кварцевого реактора. В нижнюю часть реактора впрыскивается проба воды и, при необходимости, раствор кислоты. При заданной температуре проба диспергируется, испаряется и частично разлагается. Пары переносятся газом-носителем (чистый воздух) в верхнюю часть реактора, заполненную катализатором, где при 800 °С происходит полное окисление всех углеродсодержащих соединений до CO₂. Далее поток газа проходит

многоступенчатую очистку от паров воды и примесей и поступает на ИК-детектор.

Особенность LiquiTOC II состоит в том, что устанавливая максимальную температуру нижней части реактора можно осуществлять более тонкий анализ и определять долю органических веществ, разлагающихся при определённой температуре. При дополнении анализатора LiquiTOC II соответствующим детектором возможно определение общего связанного азота (TN_b).

Следующая модель этой фирмы — анализатор Vario TOC Cube предназначен для автоматического определения всех форм углерода как в жидких, так и в твёрдых пробах (донные отложения, шламы, илы). Подобно ранее рассмотренному анализатору LiquiTOC II окисление образца производится в два этапа, в этом приборе также возможно определение TN_b с помощью электрохимического, ИК- или хемилюминесцентного детектора. Имеется возможность подключения автосемплера для подачи жидких или твёрдых образцов.

В нашей стране в настоящее время производится единственный прибор, относящийся к категории ТОС-анализаторов с термokatалитическим окислением пробы. Этот прибор под торговой маркой «ТОПАЗ» производит фирма «Информаналитика» (Санкт-Петербург) [3].

Основное назначение анализатора — определение общего органического углерода (ТОС) и общего связанного азота (TN_b) в пробах воды. Кроме того, с помощью этого прибора возможно определение следующих параметров: общий углерод (ТС), общий неорганический углерод (ТИС), отдуваемый органический углерод (РОС), неотдуваемый органический углерод (NРОС), растворённый органический углерод (DOC), нерастворённый органический углерод (NDOC).

Анализируемые образцы — жидкие гомогенные, допускается присутствие твёрдых частиц размером не более 200 мкм. Способ ввода образцов — с помощью хроматографического шприца типа «Hamilton».

Метод разложения пробы — термokatалитическое окисление при невысокой температуре (от 700 °С до 850 °С), терморектор — однозонный. Используемые методы детектирования — недисперсионная ИК-спектметрия (для углерода) и хемилюминесценция (для азота). Перед детекти-

Таблица 1

Технические характеристики анализатора «ТОПАЗ-НС»

Предел обнаружения для углерода	300 мкг/л
Предел обнаружения для азота	70 мкг/л
Воспроизводимость измерений (для 10 мг/дм ³ углерода)	5 %
Расход газа-носителя	120-200 мл/мин
Продолжительность однократного измерения	3-5 мин
Потребляемая мощность	500 ВА
Габаритные размеры	320x340x420 мм
Масса	12 кг

рованием анализируемые газы проходят двухступенчатую систему осушки.

Процесс измерения полностью автоматизирован — по окончании ввода пробы производится регистрация результатов и расчёт концентрации определяемого компонента. Определение общего углерода и общего связанного азота происходит одновременно, за один ввод пробы. Для определения общего неорганического углерода необходим дополнительный ввод пробы, при этом подкисление образцов происходит в реакторе-барботёре, расположенном в корпусе анализатора, а расчёт общего органического углерода производится автоматически.

Калибровка прибора — многоточечная, с постоянным объёмом и переменной концентрацией. Программно реализованы различные варианты построения градуировочных кривых.

В качестве газа-носителя используется чистый воздух, возможно использование кислорода. Озон, генерируемый при анализе общего связанного азота, перед выбросом газа-носителя в атмосферу нейтрализуется в специальном устройстве, встроенном в корпус анализатора. Благодаря этому к помещениям, в которых эксплуатируется анализатор «ТОПАЗ», не предъявляется каких-либо специальных требований, помимо общих требований к лабораторным помещениям.

Управление прибором осуществляется с персонального компьютера при помощи программы «NORMA», эта же программа используется для хранения данных о градуировке, а также для сбора, обработки и архивации результатов измерений.

Анализаторы «ТОПАЗ» позиционируются, прежде всего, как приборы для лабораторий, решающих задачи санитарного контроля качества питьевой воды, измерения степени загрязнений природных во-

доёмов и контроля степени очистки сточных вод различного происхождения. Как известно, содержание органического углерода в питьевых и незагрязнённых поверхностных водах, как правило, составляет от 1 до 10 мг/дм³, в загрязнённых — более 10 мг/дм³, в сильно загрязнённых природных и сточных водах — до 100 мг/дм³ и более. Валовое содержание азота в различных типах вод варьируется в широких пределах, природные водоёмы, с содержанием азота в воде менее 0,3 мг/дм³ относятся к категории наиболее чистых, олиготрофных водоёмов. Сильно загрязнённые сточные воды на входе в очистные сооружения могут содержать до 50 мг/дм³ азота. Таким образом, рассматривая технические характеристики анализаторов «ТОПАЗ» (табл. 1), можно сделать вывод, что этот тип приборов обеспечивает измерение массовых концентраций неорганического, органического и общего азота во всём диапазоне возможных концентраций, встречающихся в природоохранных и санитарно-гигиенических измерениях.

Необходимо отметить, однако, что методическое обеспечение выполнения измерений в аналитической практике играет не меньшую роль, чем самый совершенный аналитический прибор. Благодаря усилиям сотрудников ЗАО «РОСА» и филиала «ИТЦ Свердловской области» был разработан ГОСТ Р 52991-2008 «Вода. Методы определения содержания общего и растворённого органического углерода» [4], внесший значительный вклад в развитие ТОС-анализа в нашей стране. Этот ГОСТ введён в действие с 1 января 2010 г. и позволил перейти к новому показателю «содержание ООУ». К позитивным отличиям этой методики определения органического углерода можно отнести значительное снижение трудозатрат на выполнение анализов, а также отсутствие необходимости в использовании токсичных и опасных веществ, в отличие от оценочных методов определения содержания органического углерода по БПК или ХПК. Более подробно вопросы анализа органического углерода рассмотрены в работе [5].

Что касается измерений общего азота, то соответствующий показатель по международной классификации носит название «связанный общий азот», обозначается TN_b (Total bound nitrogen). Определение проводится по методике, изложенной в ISO/TR 11905-2:1997 Water quality — Determination

of nitrogen (Качество воды — определение содержания азота). В России, насколько известно, соответствующие методики не утверждены, однако есть надежда, что необходимость легитимизации такого удобного метода ускорит решение этого вопроса.

Заключение

В настоящее время обязательное определение такого параметра как «общий органический углерод» нормируется только в питьевой воде, расфасованной в ёмкости. Это требование изложено в СанПиН 2.1.4.1116-02 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды, расфасованной в ёмкости. Контроль качества». Этот же показатель «общий органический углерод» включён в проект Специального технического регламента «О питьевой воде и питьевом водоснабжении» как норматив безопасности [6].

Таким образом, по-видимому, можно ожидать, что область использования этого показателя в ближайшее время будет только расширяться, и мы надеемся, что производство недорогих анализаторов «ТОПАЗ», рассчитанных на контроль питьевой воды, природных и сточных вод будет способствовать возрастанию числа лабораторий, использующих этот метод в повседневной работе.

Литература

1. Гоголашвили Э.Л. Органический углерод в водах. Методы анализа и приборы / Э.Л. Гоголашвили, М.И. Нуриев // Энергетика Татарстана. 2010. № 3. С. 82-88.
2. Колбягин Н.П. Анализаторы общего углерода в природных, технологических и сбросных водах от компании ELEMENTAR // Мат. междунар. науч. — практич. конф. «Водопользование в технологии, экологии, энергетике и экономике предприятия». СПб.: Изд-во СПб ГТУРП, 2009. С. 34-39.
3. Ягов Г.В. Современные методы определения содержания общего азота и углерода в пробах природных вод // Вода: химия и экология. 2009. № 10. С. 28-33.
4. ГОСТ Р 52991-2008 «Вода. Методы определения содержания общего и растворённого органического углерода».
5. Ягов Г.В. Анализ углерода и азота в пробах воды. Использование ТОС/ТН_б-анализаторов в химико-аналитических лабораториях. СПб.: Изд-во ООО «Информаналитика», 2013. 72 с.
6. Страхова Н.М. Определение органического углерода в воде / Н.М. Страхова, З.Н. Кудрякова, С.С. Бадулина и др. // Мат. XV науч. — практич. семинара «Вопросы аналитического контроля качества вод». М.: Изд-во АЦ ЗАО «Роса», 2011. С. 61-62.

G.V. Yagov

ANALYSIS OF TOTAL ORGANIC CARBON IN WATER SAMPLES

Methods of determination of organic carbon content in water samples were analyzed. It is found that changes from assessment methods to modern methods of direct measurement of organic carbon mass concentration are urgent. Constructions and action principles of some TOC-analyzers were discussed. It was shown that made in Russia «ТОПАЗ-NC»-analyzer is long-range for total organic carbon determination during ecological and sanitary-hygienic measurements.

Key words: raised water quality, total organic carbon, TOC-analyzer, carbon analyzer, chemical analysis