

УДК 543:681.54

Проточные методы — общие принципы автоматизации химического анализа

Л. Н. Москвин, А. Л. Москвин

ЛЕОНИД НИКОЛАЕВИЧ МОСКВИН — доктор химических наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ, заведующий кафедрой аналитической химии Санкт-Петербургского государственного университета. Область научных интересов: методы разделения и концентрирования в аналитической химии и радиохимии, проточные методы анализа, химические технологии в атомной энергетике.

198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр., д. 26, С-ПбГУ, кафедра аналитической химии, E-mail leonid.moskvin@pobox.spbu.ru

АЛЕКСЕЙ ЛЕОНИДОВИЧ МОСКВИН — доктор технических наук, заведующий отделом НПО «Гранит-НЭМП». Область научных интересов: автоматизация химического анализа, анализ в режиме on line, эко-аналитический контроль.

191014 Санкт-Петербург, Госпитальный пер., д. 3, НПО «Гранит-НЭМП», E-mail ap2005@rosanalyt.ru

Введение

В проблеме автоматизации химического анализа есть два аспекта. Во-первых, автоматизация процедуры аналитических измерений, обработки и представления их результатов применительно к каждому аналитическому методу; во-вторых, комплексная автоматизация химического контроля, направленная на получение аналитической информации по заданной программе с необходимой периодичностью или в непрерывном режиме. Решение проблемы автоматизации собственно аналитических измерений в свою очередь может быть основано на двух различных принципах. Первый, который можно условно назвать робототехническим, подразумевает создание механических устройств, которые бы полностью копировали действия химика-аналитика при проведении анализов тем или иным методом. Например, осуществляли операции дозирования проб и растворов реагентов, их смешивания, заполнения измерительной кюветы или отбора аликвотной части и ее ввода в анализатор, измерение аналитического сигнала и т.п. Второй принцип вместо прямого копирования действий оператора подразумевает их имитацию в условиях, наиболее легко поддающихся автоматическому регулированию. Воплощением этого принципа является проведение анализа непосредственно в потоке контролируемой среды, т.е. так называемые проточные методы анализа [1].

Главным достоинством первого принципа является универсальность технических решений. На одних и тех же основах могут быть автоматизированы практически любые методы химического анализа [2]. В то же время для автоматических анализаторов, реализующих робототехнический принцип, характерен и один общий недостаток. При более высокой стоимости они имеют невысокую надежность из-за сложности механических узлов [2]. При разработке конструкций таких анализаторов нарушено одно из важнейших требований к автоматизированным системам химического анализа — требование минимизации числа движущихся механических узлов [3]. Это требование в зна-

чительной степени выполняется в проточных анализаторах, впервые реализованных по схеме непрерывного проточного анализа (НПА) [4].

Предлагаемая статья посвящена анализу общих тенденций развития проточных методов химического анализа применительно к решению проблемы его автоматизации на принципах проточных методов.

Непрерывный проточный, проточно-инжекционный анализ и комбинированный вариант анализа в потоке

Первым шагом на пути развития проточных методов анализа явилось создание непрерывного метода проточного анализа. Гидравлическая схема НПА приведена на рис. 1а. Постоянно подаваемые перистальтическим насосом потоки пробы и раствора реагента,

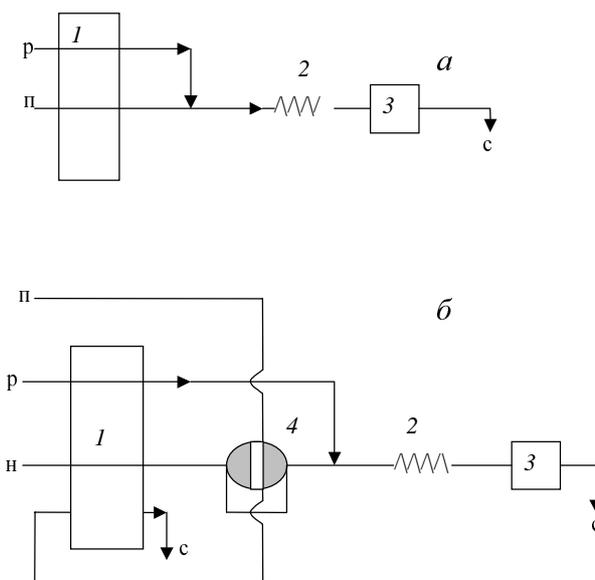


Рис. 1. Гидравлические схемы НПА (а) и ПИА (б):

1 — перистальтический насос; 2 — смесительная спираль; 3 — проточный детектор; 4 — кран-дозатор; линии ввода пробы (п), реагента (р), раствора-носителя (н); с — линии слива

способного образовывать с аналитом регистрируемую проточным детектором «аналитическую форму», смешиваются в смесительной спирали и направляются в детектор. Этот вариант реализуется, если детектор не способен регистрировать аналитический сигнал непосредственно от определяемого вещества. В противном случае необходимость в реагенте и смесительной спирали отпадает. Подобная схема анализа, независимо от того детектируется ли непосредственно аналит или предварительно в анализируемый раствор вводится реагент, имеет свой недостаток, проявляющийся в невозможности проверять правильность показаний детекторов в процессе проведения измерений. Этот недостаток связан со стиранием границ между пробами различного состава за счет их смешения, в данном случае между анализируемой и контрольной, введение которой в анализатор необходимо для проверки правильности показаний детектора.

Качественным скачком в решении проблемы анализа в потоке последовательно нескольких проб и для непрерывного анализа водной среды с периодической проверкой правильности показаний детектора явился проточно-инжекционный анализ (ПИА) [5].

Схема ПИА подразумевает введение дискретных порций пробы в движущийся ламинарный поток раствора-носителя с образованием контролируемого градиента концентраций аналитов в потоке (рис. 1б). Далее поток раствора-носителя объединяется с потоком раствора реагента в смесительной спирали и попадает в проточный детектор. Детектор регистрирует концентрационные пики, ширина которых определяется дисперсией проб в процессе прохождения по гидравлическим трассам. Отсюда трактовка ПИА как проточного анализа с «контролируемой дисперсией пробы» [6]. Раствор-носитель, в потоке которого перемещается анализируемая проба, дополнительно может служить корректирующим раствором, обеспечивающим при смешении с пробой создание условий, необходимых для образования «аналитических форм» определяемых веществ, например стабилизацию рН. Амплитуда и площадь пиков, регистрируемых детектором, функционально связаны с концентрацией аналитов. Среди множества возможных гидравлических схем ПИА выделяются варианты, когда носителем является раствор реагента с добавками компонентов корректирующего раствора (прямой ПИА) и когда носителем служит непосредственно поток пробы (обратный ПИА).

Принципы ПИА и техника для его осуществления нашли отражение в многочисленных публикациях. В частности исчерпывающие сведения об этом методе можно найти в монографиях [7, 8] и обзоре [9].

Проточно-инжекционный анализ может одновременно рассматриваться как универсальное решение проблемы автоматизации аналитических процедур для традиционной схемы анализа *off line*, предполагающей предварительный отбор проб и доставку их в аналитические лаборатории, так и как основа для создания автоматизированных систем непрерывного контроля *on line*. В определенном смысле ПИА может рассматриваться не как самостоятельный аналитический метод в традиционном понимании, а как совокупность инструментальных приемов, обеспечивающих автоматизацию рутинных аналитических процедур пробод-

готовки и измерений аналитического сигнала в приложении к большинству методов определения аналитов. Подтверждением этого является тот факт, что к настоящему времени на принципах ПИА автоматизированы как простейшие методы ионометрии и фотометрии [9, 10], так и сложнейшие спектральные методы, включая масс-спектрометрию [11].

Особое внимание ПИА привлек с точки зрения возможности создания полностью автоматизированных систем непрерывного контроля процессов, протекающих со спонтанными изменениями состава контролируемой среды. Для этого есть несколько оснований. Во-первых, как известно, при создании систем непрерывного автоматизированного контроля *on line* основные проблемы возникают на стадии прободготовки [12]. А одним из главных достоинств ПИА является возможность осуществления в режиме *on line* практически всех известных операций прободготовки: разбавления пробы [13], концентрирования и выделения определяемых веществ методами экстракции, диализа, сорбции [9, 14, 15].

Другим важным достоинством ПИА для создания автоматизированных систем контроля *on line* является возможность градуировки приборов с заданной периодичностью непосредственно в эксплуатационных условиях [16–22]. Автоматический учет дрейфа базовой линии и возможность корректировки градуировочных зависимостей гарантирует достоверность результатов анализа.

Рассмотрению специфических проблем применения ПИА для непрерывного технологического контроля в режиме *on line* посвящены работы [23–28]. Помимо общих сведений о проточно-инжекционном анализе и его возможностях можно найти конкретную информацию о промышленно выпускаемых проточно-инжекционных анализаторах для автоматизированного контроля, предлагаемых различными фирмами, преимущественно США [29]. Более того, к настоящему времени разработаны отечественные проточные анализаторы и автоматизированные многоканальные системы аналитического контроля *on line* на их основе [30].

Наряду с отмеченными выше достоинствами ПИА как общий принцип автоматизации аналитического контроля процессов со спонтанными изменениями состава контролируемой среды имеет недостаток, существенный в тех случаях, когда эти изменения могут происходить через промежутки времени, меньшие времени цикла ПИА, т.е. между моментами ввода проб в раствор реагента или раствора реагента в пробу. Для того чтобы исключить потери информации о контролируемом процессе в периоды времени между циклами ПИА, был предложен комбинированный проточный метод, объединяющий достоинства НПА и ПИА [31].

Идея комбинированного метода заключается в чередовании по заданному алгоритму режимов функционирования проточного анализатора. Чтобы исключить потерю аналитической информации даже о кратковременных флуктуациях состава пробы в период его возможных спонтанных изменений, анализатор основную часть времени функционирует в режиме НПА. Для проверки правильности показаний детектора анализатор переключается в режим ПИА с периодической подачей на его вход стандартных контрольных растворов. При этом появляется

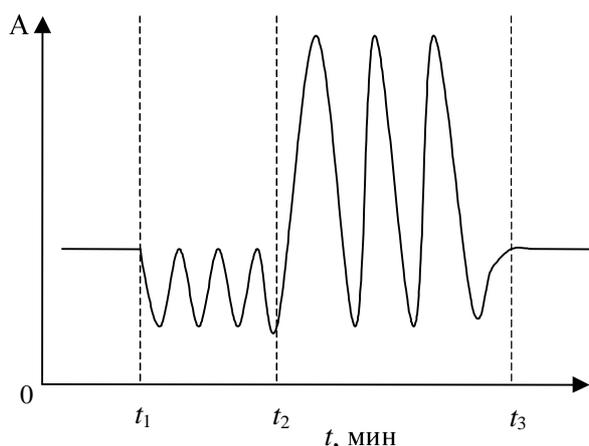


Рис. 2. Форма аналитического сигнала, регистрируемого при последовательной работе проточного анализатора в режимах НПА и ПИА

возможность проверить положение базовой линии детектора и величину его отклика на определенную концентрацию аналита.

Идею комбинированной схемы анализа иллюстрирует форма аналитического сигнала, регистрируемого при чередовании режимов НПА и ПИА (рис. 2). В период времени от 0 до t_1 анализатор функционирует в режиме НПА с подачей на вход анализируемой пробы. В момент t_1 происходит переключение анализатора в режим ПИА с сохранением подачи на вход той же пробы, о чем свидетельствует равенство амплитуд максимумов пиков и величины непрерывного сигнала. В момент t_2 на вход начинает подаваться стандартный раствор аналита, а в момент t_3 анализатор снова переключается в режим НПА с подачей на вход той же пробы.

Последовательный инъекционный анализ

Обсуждая достоинства и недостатки различных вариантов проточных методов с точки зрения возможности их использования в автоматизированных системах аналитического контроля, необходимо отметить, что ПИА изначально создавался в первую очередь как способ автоматизации рутинных анализов, выполняемых в лабораториях по схеме *off line*. Как отмечает автор метода Я.Ружичка, «эти устройства хорошо функционируют в лаборатории, но не всегда пригодны для промышленных условий» [32]. Последнее связано с необходимостью использования наборов различных элементов для каждого аналитического метода и с относительно высокой сложностью эксплуатации перистальтических насосов. Сложность эксплуатации перистальтических насосов в первую очередь определяется качеством используемых шлангов, имеющих ограниченный ресурс работы.

Поиски альтернативы ПИА привели к формированию нового направления в проточных методах анализа — «последовательного» инъекционного анализа (*sequential injection analysis, SIA*) [32]. Поскольку в русском языке, в отличие от английского, аббревиатуры для методов проточно-инъекционного и последова-

тельного инъекционного анализа совпадают, для последнего и в русскоязычной литературе используется аббревиатура SIA.

В ПИА аналитический процесс происходит в «сети» из трубок, по которым в одном направлении движутся проба или градуировочные растворы и растворы реагентов. После объединения потоков происходит смешение пробы или градуировочных растворов с реагентами, и поток носителя с продуктами реакции движется к детектору. Поэтому для создания потока по каждой из входных трубок — для пробы, раствора реагента и, при необходимости, вспомогательных растворов, по существу, требуется отдельный насос. Обычно используемый многоканальный перистальтический насос фактически представляет собой комплекс параллельно работающих насосов. Кроме того, требуется кран-дозатор для ввода аликвотной части пробы или раствора реагента в поток носителя.

В SIA вместо «сети» используется одна жидкостная линия, по которой с помощью шприцевого насоса, работающего по определенной программе, обеспечивается движение потока растворов попеременно в двух направлениях (рис. 3). Плунжер шприцевого насоса перемещается дискретными ходами, чтобы через клапан-распределитель последовательно всосать в удерживающую петлю промывной раствор, пробу и раствор реагента. Клапан-распределитель обеспечивает последовательный ввод растворов в канал за счет переключений входов клапана синхронно с движением насоса. Смешанный раствор пробы и реагента при обратном движении плунжера насоса проходит через детектор на сброс, а гидравлическая трасса промывается промывным раствором. Среди важных преимуществ SIA отмечается возможность остановки потока, позволяющая использовать метод для измерения скорости химических реакций [33]. Остановка потока одновременно позволяет оптимизировать условия анализа по времени образования «аналитических форм» определяемого вещества.

С момента появления SIA и до недавнего времени дискутировался вопрос о предпочтительности того или иного типа насоса. В первом сообщении [32] авторы метода считали, что обязательно необходим насос, имеющий «нулевую инерцию» и «нулевую упругость». Это требование исключало возможность использова-

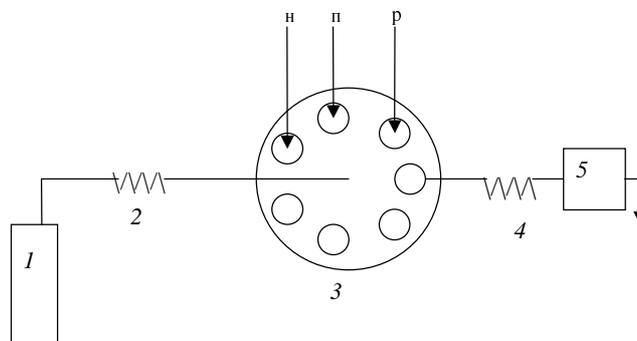


Рис. 3. Гидравлическая схема SIA:

1 — шприцевой насос; 2 — удерживающая петля; 3 — клапан-распределитель; 4 — реакционная петля; 5 — проточный детектор; линии ввода промывного раствора (н), пробы (п), реагента (р)

ния в SIA перистальтических насосов. Был необходим «любой управляемый компьютером плунжерный насос». Несколько позже было показано [34], что в SIA могут использоваться и перистальтические насосы, недостаточная надежность которых компенсируется большей доступностью. Но в качестве наиболее адекватного решения признается плунжерный насос модели MilliGAT [35], полностью исключаящий пульсации потока.

SIA обладает таким очевидным преимуществом перед ПИА, особенно при его использовании в системах непрерывного автоматического контроля *on line*, как минимизация расхода раствора реагента. Обсуждаются преимущества SIA и с технической точки зрения [36]. В SIA становится ненужным кран-дозатор, который считается слабым местом в приборах для ПИА. Выбор очередного раствора осуществляется многоходовым клапаном-распределителем. Остается не совсем ясным, почему, по мнению авторов метода, замена крана-дозатора фактически на не менее сложный клапан-распределитель снимает проблемы, связанные с работой механических узлов анализатора.

Помимо уже отмеченных преимуществ SIA перед ПИА важным для создания автоматизированных систем контроля *on line* является лучшая адаптируемость метода SIA к компьютерному управлению [32]. Описание программного обеспечения для автоматизации проточных систем анализа можно найти в работе [37].

О привлекательности SIA как нового подхода к автоматизации химического анализа свидетельствует тот факт, что со времени первой публикации появилось более 200 статей и несколько патентов, посвященных этому направлению проточного анализа, обобщенных в работе [36].

От отдельных проточных анализаторов к автоматизированным системам аналитического контроля

Существенные успехи, достигнутые в развитии проточных методов анализа и в создании на их основе автоматизированных систем контроля *on line*, позволяют поставить вопрос о пересмотре общих подходов к организации аналитического контроля во всех случаях, когда состав контролируемых объектов может спонтанно изменяться во времени. Это в первую очередь контроль природных и сбросных вод, атмосферного воздуха и воздушных выбросов промышленных предприятий. Наконец, это в большинстве случаев относится и к технологическому контролю жидких и газообразных сред.

Экоаналитический контроль и мониторинг природных вод и атмосферного воздуха точно так же, как и аналитический контроль в различных технологических процессах, контроль водных сбросов и воздушных выбросов промышленных предприятий, до сих пор, как правило, основаны на результатах лабораторных анализов периодически отбираемых проб. Недостатки подобной схемы организации аналитического контроля достаточно очевидны. Важнейший из них — существенное отставание во времени получения информации о контролируемом объекте от реального и соответственно отставание во времени принятия решений о вмешательстве в контролируемый процесс с

целью предотвращения нежелательного развития ситуации.

Практическим примером перехода от малоинформативной схемы экоаналитического контроля на принципах традиционной схемы *off line* к системам контроля *on line* и получаемых при этом преимуществ являются созданные в нашей стране природоохранные суда серии «Экопатруль», оснащенные системами автоматического контроля качества природных вод, обеспечивающими возможность получения информации загрязненности воды в реальном времени при движении судна по обследуемой акватории [38]. При разработке автоматизированных систем аналитического контроля *on line* для этих судов были определены общие подходы к их созданию.

Для автоматического химического контроля качества водной среды в режиме *on line* одновременно по нескольким показателям возможны две принципиально различающиеся архитектурные схемы: построение по принципу *n* независимых параллельных каналов с индивидуальной настройкой каждого на определение одного из *n* контролируемых показателей или построение сложной системы, включающей дополнительные узлы для перекоммутации потоков с целью перестройки каналов с определения одного показателя на другой. При разработке судовой системы экоаналитического контроля в реальном времени отдано предпочтение *n*-канальной системе по сравнению с перестраиваемой системой. Причина этого — уже упоминавшийся принцип повышения ее надежности за счет минимизации числа механических узлов [3].

Переход к системам непрерывного автоматизированного контроля *on line* призван обеспечить возможность своевременно и направленно «вмешиваться» в контролируемый процесс с целью его оптимизации по параметрам безопасности, экономическим показателям и с целью снижения нагрузки на окружающую среду. Кроме того, подобные системы позволят ликвидировать сложившийся разрыв между средствами получения химико-аналитических данных и современным уровнем информационных технологий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Москвин Л.Н., Москвин А.Л. Успехи химии, 2005, т. 74, № 2, с. 155—163.
2. Формен Дж., Стокуэлл П. Автоматический химический анализ. М.: Мир, 1978, 396 с.
3. Automated stream analysis for process control. Ed. D.P.Manka. V. 1—2, N.Y.: Academic Press, 1982, 557 p.
4. Furman D. Continuous Flow Analysis. N.Y.: Dekker, 1982, 334 p.
5. Ruzicka J., Hansen E.H. Anal. Chim. Acta, 1975, v. 78, p. 145—156.
6. Riley C., Rocks B.F., Sherwood R.A. Ibid., 1986, v. 179, p. 69—77.
7. Valcarcel M., Luque de Castro M.D. Flow Injection Analysis: Principles and Applications. Chichester: Ellis Harwood, 1987, 311 p.
8. Karlberg B., Pacey G.E. Flow injection analysis. A practical guide. Ser. «Techniques and instrumentation in analytical chemistry». Amsterdam: Elsevier Sci.Publ.B.V., 1989, v. 103, 72 p.

9. Шнигун Л.К. Ж. аналит. химии, 1990, т. 45, с. 1045—1095.
10. Ruzicka J., Hansen E.H. Flow injection analysis, 2-nd ed. Ser. «Chemical analysis». N.Y.: J. Wiley & Sons, 1988, v. 624, 98 p.
11. Canham J.S., Pacey G.E. Anal. Chim. Acta, 1988, v. 214, p. 385—390.
12. Vander Linden W.E., Wiss Z. Tech. Hochschule «Carl & Chormmer» Leuna-Merseburg, 1990, Bd. 32, S. 8—16.
13. Garn M.B., Gisin M., Gross H., King P., Schmidt W., Thommen C. Anal. Chim. Acta, 1988, v. 207, p. 225—233.
14. Valcarcel M., Lique de Castro M.D. Non-chromatographic continuous separation techniques. Cambridge, 1991, 290 p.
15. Цизин Г.Н., Золотов Ю.А. Ж. аналит. химии, 2002, т. 57, с. 678—688.
16. Gine M.F., Reis B.F., Zagatto E.A.G. e. a. Anal. Chim. Acta, 1983, v. 155, p. 131—136.
17. Alonso J., Bartoli J., Del Valle M. e. a. Ibid., 1987, v. 199, p. 191—196.
18. Tyson J. Frezenius Z. Anal. Chim., 1988, v. 329, p. 663—667.
19. Frenzel W. Ibid., 1988, v. 329, p. 668—674.
20. Thommen C., Gern M., Gisin M. Ibid., 1988, v. 329, p. 678—684.
21. Rios A., Lique de Castro M.D.L., Valcarcel M. Talanta, 1989, v. 36, p. 612—614.
22. Lopez-Garcia I., Vinas P., Hernandez-Cordoba M. Anal. Chim. Acta, 1996, v. 327, p. 83—93.
23. Ranger C.B. In: «Automated stream analysis for process control». Ed. D.P. Manka. N.Y.: Academic Press, 1982, v. 1, p. 39—67.
24. Ruzicka J., Hansen E.H. Anal. Chim. Acta, 1986, v. 179, p. 1—58.
25. Ruzicka J. Frez's. J. Anal. Chim., 1988, v. 329, p. 653—655.
26. Luque de Castro M.D. Talanta, 1989, v. 36, p. 591—599.
27. Sweileh J.A. Anal. Chim. Acta, 1988, v. 220, p. 65—74.
28. Andrew K.N., Blundel N.J., Price D., Worsfold P.J. Anal. Chem., 1974, v. 66, p. 917A—922A.
29. Newman A. Ibid., 1996, v. 68, p. 203A—210A.
30. Москвин А.Л., Москвин Л.Н., Ардашикова И.А. Ж. аналит. химии, 2000, т. 55, с. 1305—1310.
31. Москвин А.Л., Мозжухин А.В., Москвин Л.Н. Завод. лаб., 1996, № 1, с. 7—10.
32. Ruzicka J., Marshall G.D. Anal. Chim. Acta, 1990, v. 237, p. 329—343.
33. Ruzicka J., Gabeli T. Anal. Chem., 1991, v. 63, p. 1680—1685.
34. Ivaska A., Ruzicka J. Analyst, 1993, v. 118, p. 885—889.
35. Global F.I.A. Global FIA Company Website <http://www.globalfiacom>.
36. Lenehan C.E., Barnett N.W., Lewis W. Analyst, 2002, v. 127, p. 997—1053.
37. Marshall G.D., Van Staden J.F. Anal. Instrum., 1992, v. 20, p. 79—85.
38. Москвин А.Л., Москвин Л.Н., Ардашикова И.А. Ж. аналит. химии, 2000, т. 55, с. 1305—1309.