

Вода и водные среды: химический анализ «on line», проблемы и решения

А.Л.Москвин, Л.Н.Москвин

Санкт-Петербургский государственный университет, Химический факультет
198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский просп., 26, факс (812)428–6939
ЗАО Научно-производственное объединение «Гранит-НЭМП»
191014 Санкт-Петербург, Госпитальный пер., 3, факс (812)274–0126

Рассмотрены общие подходы к решению проблемы автоматизации химического анализа и созданию систем непрерывного контроля состава водных сред «on line». Обоснована предпочтительность методов проточного анализа для создания подобных систем. Обсуждены достоинства и недостатки различных схем проточного анализа: проточно-инжекционного, последовательного инъекционного, а также непрерывного и комбинированного вариантов этих двух методов.

Библиография — 108 ссылок.

Оглавление

I. Введение	155
II. Альтернативы традиционной схеме анализа «off line»	156
III. Как автоматизировать химический анализ?	156
IV. Методы анализа в потоке как общий подход к автоматизации химического анализа	156
V. Расширение аналитических возможностей проточно-инжекционного анализа	158
VI. Практическое применение химического анализа «on line» на принципах проточно-инжекционного анализа	159
VII. Последовательный инъекционный анализ — следующий шаг в решении проблемы автоматизации химического анализа «on line»	160

I. Введение

Химический контроль состава водных сред необходим во многих отраслях человеческой деятельности. Важнейшие из них — экологический мониторинг природных вод и контроль технологических процессов, использующих воду как рабочую среду (например, в тепловой и атомной энергетике). К сожалению, до сих пор большинство исследователей вынуждено оперировать данными, основанными на результатах лабораторных анализов периодически отбираемых проб. Важнейший из недостатков подобной схемы «off line» организации аналитического контроля — существенное отставание получения информации о контролируемом объекте по времени и, соответственно, несвоевременное принятие решений о вмешательстве в контролируемый процесс с

целью предотвращения нежелательного развития ситуации. Это особенно важно при наблюдении за потенциально опасными технологическими процессами.

В случае экологического мониторинга природных вод появляются и специфические проблемы, так как требуется больше затрат времени и труда на осуществление пробоотбора и транспортировку проб. Результатом являются ошибки из-за загрязнения проб или деградации определяемых веществ во время пробоотбора, транспортировки и хранения. При получении аномальных значений контролируемых параметров проверка результатов требует дополнительных затрат времени и средств или оказывается вообще невозможной, так как даже в одном водоеме нельзя взять две идентичные пробы. Выбор пространственных и временных координат точек отбора проб во многом случаен. Поэтому полученные данные носят отрывочный характер и зачастую не позволяют сделать правильные выводы даже на основании многократно повторяемых наблюдений.

Очевидна необходимость поиска альтернативных схем наблюдения за процессами, протекающими в водных средах со спонтанными изменениями их состава. Целью данной работы является анализ общих тенденций в развитии методов непрерывного анализа водных сред «on line», появившихся в последнее время.

А.Л.Москвин. Доктор технических наук, заведующий отделом НПО «Гранит-НЭМП». E-mail: ap2005@rosanalyt.ru
Область научных интересов: автоматизация химического анализа, анализ «on line».

Л.Н.Москвин. Доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической химии Химического факультета СПбГУ. Телефон: (812)428–6833, e-mail: leonid.moskvin@pobox.spbu.ru
Область научных интересов: методы разделения и их применение в аналитической химии и радиохимии, проточные методы анализа.

Дата поступления 28 июня 2004 г.

II. Альтернативы традиционной схеме анализа «off line»

Поиск альтернативных решений привел к появлению новых схем химического анализа. В медицине наиболее часто используется анализ «*in situ*», т.е. определение аналита (определяемого вещества) непосредственно в объекте аналитического контроля. В этом случае контролируются легко измеряемые физические параметры: температура, давление, скорость потока.¹ Схема «*on site*»² нашла применение при решении экоаналитических задач. Выполнение такого анализа производится непосредственно на месте нахождения контролируемого объекта. Обе схемы подразумевают разработку специальных методов анализа применительно к условиям его выполнения. В случае анализа «*in situ*» это химические сенсоры, в случае «*on site*» — тест-методы.

Наиболее универсальным является анализ «*on line*», подразумевающий создание линии непрерывного пробоотбора контролируемой среды с установкой постоянно функционирующего анализатора или анализаторов.³ В схеме «*on line*» выбор методов химического анализа практически неограничен. В работе⁴ предложены схемы выбора адекватного аналитического метода и, соответственно, анализатора. В настоящее время для непрерывного экоаналитического и технологического контроля водных сред могут использоваться до ста различных методов.⁵ Имеется информация о коммерчески доступных промышленных анализаторах, обобщенная в «*Anadata Analyser Encyclopedia*»,⁶ и о системе сложившихся приоритетов.

Если необходимо одновременно контролировать большое число примесей, удобно использовать высокоэффективную жидкостную хроматографию (ВЭЖХ). Однако инструментальная сложность жидкостных хроматографов и, соответственно, их более высокая стоимость при меньшей надежности, а также необходимость использовать в качестве элюентов горючие и токсичные растворители стали препятствием на пути использования метода ВЭЖХ в автоматизированных системах непрерывного технологического контроля. В период бурного развития ВЭЖХ делались прогнозы интенсивного расширения сферы ее применения в технологическом контроле и выпускались специализированные жидкостные хроматографы для этих целей (например, серия «Optichrom» фирмы «Applied Automation»).⁵ Однако к настоящему времени жидкостные хроматографы, за исключением ионных, не нашли широкого применения в технологическом контроле.⁷ И если газовая хроматография в анализе смеси углеводородов практически незаменима, то для жидкостной хроматографии есть альтернативные решения. В тех редких случаях, когда ВЭЖХ все же применяется в технологическом контроле, в составе автоматизированных систем используются обычные лабораторные приборы. Например, система SAMOS (System for the Automatic Measurement of Organic Micropollutants in Surface Water) для контроля за органическими загрязняющими веществами бассейна реки Рейн создана на базе жидкостных хроматографов модели HP 1090.^{8–10}

В последние годы в области оптических и электрохимических технологий появились быстродействующие неразделительные методы анализа (например, с использованием быстросканирующих спектрофотометров на фотодиодных линейках с компьютерной обработкой спектров).¹¹ Так, при использовании в качестве детекторов фотодиодных линеек полный спектр из 200–1000 точек снимается за несколько миллисекунд.^{12,13}

Ионная хроматография, где не требуется использования опасных растворителей и давление существенно ниже, продолжает использоваться в тепловой и атомной энергетике. К тому же для определения анионов трудно предложить столь же эффективные и относительно дешевые методы.^{14–18}

После периода не очень успешных попыток разработки систем непрерывного автоматизированного контроля «*on line*» на базе ВЭЖХ предпочтительным для создания подобных систем стал проточно-инжекционный анализ (ПИА).¹⁹

III. Как автоматизировать химический анализ?

В проблеме автоматизации химического анализа есть два аспекта: автоматизация самих аналитических процедур в традиционной схеме лабораторного анализа «*off line*» и комплексная автоматизация аналитического контроля, включая стадии пробоотбора, обработки, сбора и представления результатов. Проблема комплексной автоматизации контроля процессов со спонтанным изменением химического состава контролируемой среды включает автоматизацию аналитических процедур для конкретных методов, как одну из составляющих проблемы непрерывного анализа «*on line*».

В монографии²⁰ сделана попытка описания общих подходов к автоматизации лабораторного анализа на принципах электрохимических, колориметрических, спектроскопических, термических, радиометрических (рентгеновских), хроматографических методов анализа и процедур пробоподготовки на принципах методов разделения. Содержащаяся в ней информация о технических решениях, предлагаемых для любого из перечисленных методов и особенно для обработки аналитической информации, существенно устарела. В то же время все, что касается общих концепций автоматизации химического анализа, сохраняет свою актуальность.

При решении проблемы автоматизации собственно химического анализа возможны два принципиально различных подхода. Первый, робототехнический, подразумевает создание механических устройств, копирующих действия химика-аналитика при проведении анализов. Такие устройства должны проводить дозирование проб и растворов реагентов, их смешивание, заполнение измерительной кюветы или отбор аликвоты и ее непосредственный ввод в анализатор, проведение измерений аналитического сигнала и т.п. Главным достоинством такого подхода является универсальность. По схеме роботизации могут быть автоматизированы практически любые методы химического анализа (например, работающие в автоматическом режиме лабораторные жидкостные хроматографы¹⁰). В то же время подобные анализаторы имеют общий недостаток: высокую стоимость и недостаточную надежность из-за сложности механических узлов.²⁰ При разработке конструкций таких анализаторов нарушается одно из важнейших требований, предъявляемых к автоматизированным системам химического анализа — принцип минимизации числа движущихся механических узлов.⁵

Второй подход вместо прямого копирования действий оператора подразумевает их имитацию в условиях, наиболее легко поддающихся автоматическому регулированию. Его воплощением являются проточные методы анализа.

IV. Методы анализа в потоке как общий подход к автоматизации химического анализа

Данная группа методов открывает наибольшие возможности для автоматизации анализа. Впервые они были реализованы в варианте непрерывного проточного анализа (НПА), с историей возникновения и основными принципами которого можно ознакомиться в книгах^{21,22}. Гидравлическая схема НПА приведена на рис. 1,а. Потоки пробы и раствора реагента, способного образовывать с аналитом регистрируемую проточным детектором «аналитическую форму», постоянно подаются перистальтическим насосом, смешиваются в смесительной спирали и направляются в детектор. Этот вариант используется, если детектор не может регист-

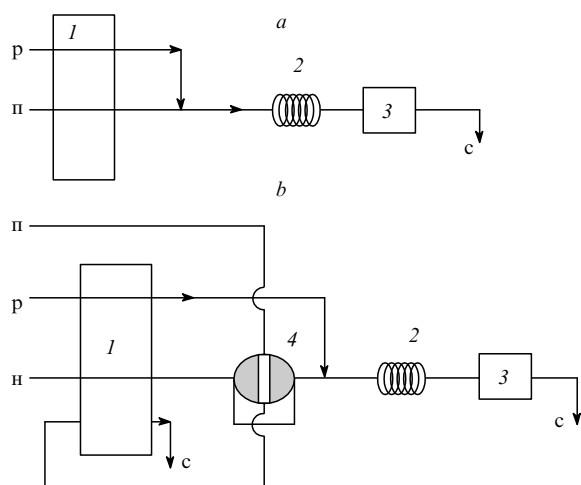


Рис. 1. Гидравлические схемы НПА (а) и ПИА (б).

1 — перистальтический насос, 2 — смесительная спираль, 3 — проточный детектор, 4 — кран-дозатор.

Линии ввода: п — пробы, р — реагента, н — раствора-носителя; с — линия слива.

рировать аналитический сигнал непосредственно от определяемого вещества. В противном случае необходимость в реагенте и смесительной спирали отпадает. Недостатком подобной схемы анализа является невозможность проверять правильность показаний детектора в процессе измерений. Это связано со стиранием границ между последовательно пропускаемыми пробами различного состава в гидравлических трассах из-за их смешения, что делает невозможным проверку правильности показаний детектора в результате смешения анализируемой и контрольной проб.

Схема ПИА²³ подразумевает введение дискретных порций пробы в движущийся ламинарный поток раствора-носителя с образованием контролируемого градиента концентраций аналитов (рис. 1, б). Поток раствора-носителя объединяется с потоком раствора реагента в смесительной спирали и попадает в проточный детектор, который регистрирует концентрационные пики, причем их ширина определяется дисперсией проб в процессе прохождения по гидравлическим трассам. Таким образом ПИА — это проточный анализ с «контролируемой дисперсией пробы».²⁴ Раствор-носитель, в потоке которого перемещается анализируемая проба, может дополнительно служить корректирующим раствором, который при смешении с пробой создает условия (например, стабилизирует pH), необходимые для образования «аналитических форм» определяемых веществ. Амплитуда и площадь получаемых пиков обусловлены концентрацией аналитов. Принципы и техника ПИА описаны в работах^{23, 25–27}. Специфические проблемы применения ПИА для непрерывного технологического контроля в режиме «on line» рассмотрены в работах^{28–33}.

Главным достоинством ПИА является возможность осуществления в режиме «on line» практически всех известных операций пробоподготовки[†] — разбавления пробы,³⁵ концентрирования и выделения определяемых веществ методами экстракции,^{36–42} диализа,^{43–47} сорбции.^{27, 41, 46, 48} Кроме того, на стадии определения здесь могут использоваться практически все известные способы детектирования,

начиная от простых сенсоров и заканчивая масс-спектрометрами.^{19, 27, 49}

Еще одним важным достоинством ПИА является возможность градуировки приборов с заданной периодичностью непосредственно в эксплуатационных условиях,^{50–56} что особенно важно для систем непрерывного контроля. Автоматический учет дрейфа базовой линии и возможность корректировки градуировочных зависимостей гарантирует достоверность результатов анализа.

Проточно-инжекционный анализ может рассматриваться как совокупность инструментальных приемов, обеспечивающих автоматизацию рутинных аналитических процедур пробоподготовки и измерений аналитического сигнала в приложении к большинству методов определения аналитов. Его неоспоримые достоинства привели к росту числа фирм, специализирующихся на выпуске проточно-инжекционных анализаторов для технологического контроля. Информацию об аппаратуре для ПИА можно найти в публикации⁵⁷. К настоящему времени разработаны отечественные проточные анализаторы и автоматизированные многоканальные системы аналитического контроля «on line» на их основе.⁵⁸

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.⁵⁹ Он заключается в чередовании по заданному алгоритму режимов функционирования проточного анализатора. Для получения аналитической информации даже о кратковременных флуктуациях состава пробы в период его возможных спонтанных изменений, анализатор основную часть времени функционирует в режиме НПА, а для проверки правильности показаний детектора анализатор переключается в режим ПИА с периодической подачей на вход стандартных растворов. При этом появляется возможность проверить положение базовой линии детектора и величину его отклика на определенную концентрацию аналита. На рис. 2 представлен вид аналитического сигнала, регистрируемого при чередовании режимов НПА и ПИА. В период времени от 0 до t_1 анализатор функционирует в режиме НПА с подачей на вход анализируемой пробы. В момент времени 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 времени 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.

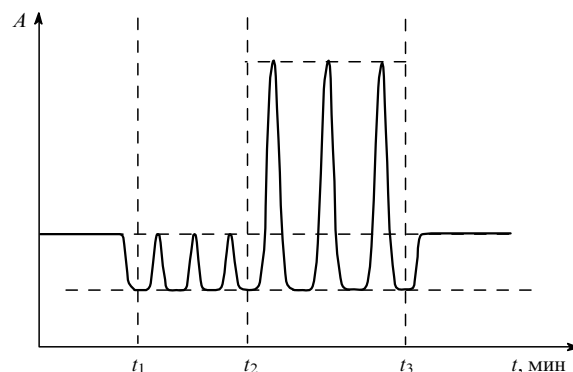


Рис. 2. Форма аналитического сигнала, регистрируемого при последовательной работе проточного анализатора в режимах НПА и ПИА.

[†] Следует отметить, что в системах непрерывного автоматизированного контроля «on line» именно на стадии пробоподготовки возникают основные проблемы.³⁴

V. Расширение аналитических возможностей проточно-инжекционного анализа

Среди уже отмечавшихся достоинств ПИА, как универсального метода для решения проблемы химического анализа в режиме «on line», одним из важнейших является возможность включения в схемы анализа методов предварительного концентрирования и выделения аналитов, что в ряде случаев компенсирует недостаточную чувствительность широкодоступных детекторов. Обзор методов разделения и концентрирования, применяемых в ПИА, дан в сборнике²⁸ и монографии⁴⁶. Наиболее распространенными методами являются газовая диффузия через пористые гидрофобные мембраны, экстракция и сорбция.

В проточных методах анализа мембранные газодиффузионные методы разделения выполняют в пробоподготовке две функции.⁶⁰ Первая — это выделение аналитов в агрегатном состоянии, наиболее удобном для их последующего определения с помощью проточных детекторов. В зависимости от агрегатного состояния отдающей и принимающей фаз возможен перевод аналита из газовой фазы в жидкую и наоборот. Жидкостная абсорбция обычно используется в ПИА и НПА при анализе атмосферного воздуха,^{46, 61} а газовая экстракция чаще применяется в паровом анализе водных сред.⁶² В работе⁶³ описано применение мембранных газодиффузионных ячеек для реакционной газовой экстракции в ПИА, когда аналит специально переводится в форму летучего соединения (например, при определении NH_4^+ в сточных водах).

Вторая функция газодиффузионных методов в ПИА — это направленное изменение состава анализируемой среды (например pH) с целью создания оптимальных условий для образования «аналитических форм» определяемых веществ.^{64–66}

Жидкостная экстракция, как и газовая диффузия, используется в ПИА не только как метод предварительного концентрирования, но и для выделения веществ в фазовом состоянии, наиболее удобном для их последующего определения. Примером может служить экстракция гексаном или четыреххлористым углеродом нефтепродуктов и фенолов.⁶⁷ Применение экстракции в ПИА потребовало разработки специальных проточных экстракторов. Наибольшее распространение получила экстракция в сегментированных потоках.^{39–42, 68} Для ее реализации в поток анализируемого раствора (после предварительной корректировки его состава до оптимального для протекания экстракционного процесса) через определенные интервалы времени вводят порции экстрагента. В результате гомогенный поток носителя превращается в двухфазный сегментированный поток, в котором сегменты водного раствора чередуются с сегментами экстрагента, длина которых в капиллярной трубке (диаметром около 0.5 мм) составляет 1–6 мм. Сегментированный поток проходит экстракционную спираль, интенсифицирующую межфазный обмен, и поступает в сепаратор, где фазы разделяются. Органическая фаза направляется в проточный детектор.

Основной недостаток подобных систем проявляется в невозможности регулировать соотношение объемов фаз в широких пределах, вследствие чего появляются ограничения по величине достигаемых коэффициентов концентрирования даже при высоких значениях коэффициентов распределения в используемой экстракционной системе.

1. Новые методы жидкостной и газовой экстракции в потоке

Новые возможности для экстракции в потоке открыли хроматомембранные массообменные процессы в системах

жидкость–жидкость и жидкость–газ.⁶⁹ Идея хроматомембранного процесса основана на использовании капиллярных эффектов в гидрофобных пористых средах.⁷⁰ Массообмен между двумя фазами, отличающимися по полярности, осуществляется в капиллярно-пористой среде из гидрофобного материала, имеющего два типа пор, существенно различающихся по размеру. Возникающее в микропорах капиллярное давление препятствует попаданию в них воды и водных растворов. В свою очередь водные растворы, поступающие по условиям эксперимента в бипористую систему под более высоким давлением, заполняют макропоры и препятствуют поступлению в них неполярных фаз. В результате появляется возможность независимого перемещения двух фаз в пределах массообменного пространства, образованного гидрофобной бипористой средой. Схема хроматомембранной ячейки (ХМЯ), представленная на рис. 3, соответствует случаю потоков двух фаз, пересекающихся под прямым углом. Массообмен при этом осуществляется в соответствии с закономерностями хроматографического процесса, так как пористая структура массообменного слоя в ХМЯ аналогична структуре насадки из носителя неподвижной неполярной фазы в экстракционно-хроматографической колонке. Различия проявляются только в увеличении скорости межфазного обмена по сравнению с обычным хроматографическим процессом (где одна из фаз является неподвижной) за счет конвективного движения обеих фаз у границы раздела.

Поток неполярной жидкой или газовой фазы вводится в массообменное пространство и выходит из него через гидрофобные микропористые мембраны, размеры пор в которых близки к размеру микропор в бипористой матрице. Материал мембран и размеры пор в них должны обеспечивать непроницаемость мембран для водной фазы в условиях массообменного процесса.

Хроматомембранная схема жидкостной и газовой экстракции является альтернативой не только экстракции в сегментированных потоках, но и газодиффузионному выделению, так как позволяет интенсифицировать процесс межфазного обмена как в системе жидкость–жидкость, так и в системе жидкость–газ. Вместо медленной диффузии через пористую мембрану в газодиффузионных мембранных процессах обеспечивается конвективный подвод фаз к межфазной поверхности.

Имеются многочисленные примеры применения хроматомембранной жидкостной и газовой экстракции в ПИА.⁶⁰

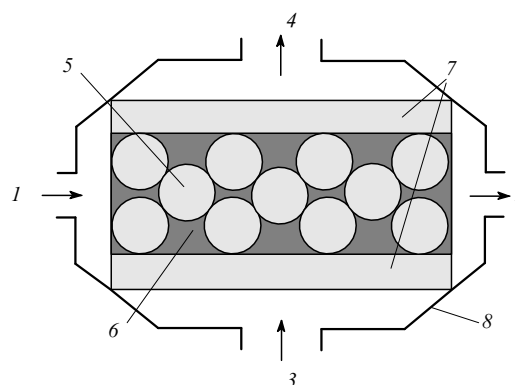


Рис. 3. Схема хроматомембранной ячейки.

1, 2 — вход и выход полярной жидкой фазы; 3, 4 — вход и выход неполярной жидкой или газообразной фазы; 5 — бипористая гидрофобная матрица (микропористый наполнитель); 6 — пространство макропор; 7 — микропористые гидрофобные мембраны; 8 — корпус ячейки.

При этом возможны различные комбинированные схемы пробоподготовки. Например, при определении мышьяка используют сочетание хроматомембранной реакционной газовой экстракции и газожидкостной хроматографии,⁷¹ при определении в воде нефтепродуктов и фенолов — сочетание экстракционно-хроматографической колонки для концентрирования и выделения аналитов в органическую фазу.⁶⁷ После их элюирования экстрагентом образующийся двухфазный поток разделяется на хроматомембранном сепараторе.

2. Сорбционное концентрирование в проточно-инжекционном анализе

С экстракционными методами пробоподготовки в ПИА активно конкурируют, а в некоторых случаях оказываются предпочтительными, сорбционные.^{27, 46, 48} Это происходит при необходимости достижения предельно высоких коэффициентов концентрирования (например, при определении в природных водах бериллия⁷²) или когда необходимо исключить применение органических растворителей. Наибольшее распространение в ПИА нашли сорбенты с хелатообразующими функциональными группами.⁴⁸ При необходимости минимизировать время на стадию сорбционного концентрирования наиболее эффективными оказываются сорбенты с волокнистой структурой, обеспечивающие максимальную скорость установления сорбционных равновесий.⁷² В этом случае целесообразно включение в гидравлическую схему высокоскоростного перистальтического насоса для фильтрации пробы через колонку с сорбентом (рис. 4). При положении крана-переключателя, соответствующем коммутации входных штуцеров по сплошным линиям, смешанный поток пробы и буферного раствора фильтруется через колонку при максимально допустимой скорости. В это же время элюент смешивается с раствором реагента и проходит через проточный детектор, который фиксирует базовую линию. После переключения крана в положение, соответствующее пунктир-

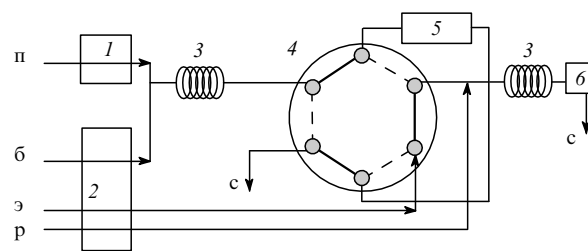


Рис. 4. Гидравлическая схема ПИА с сорбционным концентрированием на волокнистом сорбенте.

1 — одноканальный высокоскоростной перистальтический насос, 2 — многоканальный перистальтический насос, 3 — смесительные спирали, 4 — шестиходовой кран-переключатель потоков, 5 — сорбционная колонка, 6 — проточный детектор.

Линии ввода: п — пробы, б — буферного раствора, э — элюента, р — раствора реагента; с — линии слива.

ным линиям, проба направляется на слив, а элюент в сорбционную колонку. Элюат на выходе из колонки смешивается с раствором реагента и поступает в детектор, который фиксирует пик аналита на фоне базовой линии, полученной в предыдущем цикле.

VI. Практическое применение химического анализа «on line» на принципах проточно-инжекционного анализа

Большинство публикаций, посвященных ПИА, относятся к методикам анализа «off line» в стационарных лабораториях. Работ, посвященных применению ПИА в условиях «on line», значительно меньше. Наибольшее внимание уделяется непрерывному определению продуктов, образующихся в биотехнологических процессах (при работе ферментеров) или подаваемых в реакционную среду. При этом рассматри-

Таблица 1. Применение ПИА для анализа примесного состава водных сред на реальных объектах (в режиме непрерывного контроля «on line»).

Определяемые примеси	Объект анализа	Детектор	Предел обнаружения, мкг · л ⁻¹	Диапазон линейности, мкг · л ⁻¹	Время работы, ^a сут.	Ссылки
PO ₄ ³⁻	Природные воды	Фотометр, λ = 660 нм	12 ^b	0–1000	—	87
NO ₃ ⁻	То же	Фотометр, λ = 565 нм	24	0–12000	4	88
NO ₃ ⁻	Питательные растворы гидропонники	Фотометр, λ = 542 нм	—	—	—	89
NO ₃ ⁻	Природные воды	Фотометр, λ = 550 нм	—	—	7 ^c	90
F ⁻	То же	Ионометрический электрод	—	—	7	91
NH ₄ ⁺	Воды заводов по биологической переработке сточных вод	Фотометр, λ = 590 нм	—	500–50 000	—	92
NO ₃ ⁻	То же	То же	—	500–20 000	—	92
PO ₄ ³⁻	»	»	—	500–30 000	—	92
F ⁻	Природные воды	Флюориметр	—	0.2–20	—	93
H ₂ O ₂ , H ₃ BO ₃	Растворы замедлителей реактора	Амперометрический	—	—	—	94
NH ₄ ⁺	Природные воды	Фотометр, λ = 635 нм	17	0–5000	3	95
NH ₄ ⁺	Сточные воды	То же	600	0–40 000	7	96
SO ₃ ²⁻	Рассолы KCl (до 18%)	Быстросканирующий спектрофотометр, λ = 412 нм	—	0–20 000	7	97
Al(III)	Природные воды	Фотометр, λ = 538 нм	< 45	0–1000	14	98
V(V) ^d	Щелочные растворы Sulfoline-процесса	Фотометр, λ = 550 нм	—	(5–150) · 10 ⁴	—	99

^a Продолжительность непрерывной автономной работы. ^b По фосфору. ^c Общее время испытаний — 2 года работы. ^d В присутствии избытка V(IV).

ваются как общие вопросы аналитического контроля «on line» биохимических процессов,^{73–79} так и частные вопросы непрерывного наблюдения за изменением концентрации отдельных компонентов: белков,⁸⁰ ферментов,⁸¹ аминокислот,⁸² антибиотиков,^{83,84} глюкозы,^{85,86} лактата⁸⁶ и т.п.

Публикации, посвященные анализу вод различного типа — подземных, дождевой, речной, морской, питьевой — в основном относятся к решению методических проблем «off line»-определения конкретных примесей. Сведения о проточно-инжекционных анализаторах, работающих в режиме «on line» на реальных водных средах, приведены в табл. 1. Большинство из них относятся к наблюдению за каким-либо одним показателем загрязненности воды, т.е. используются автоматизированные одноканальные анализаторы, настроенные на определение одного аналита в режиме «on line».

Среди интересных, но спорных[‡] решений необходимо отметить анализатор SCANNER, являющийся примером применения ПИА для контроля «in situ».¹⁰⁰ Он предназначен для определения SiO_3^{2-} и S^{2-} в морской воде непосредственно с борта корабля и может работать на глубинах до 2500 м.

Для автоматического химического контроля одновременно по нескольким показателям качества водной среды в режиме «on line» возможны две схемы: а) построение по принципу n независимых параллельных каналов с индивидуальной настройкой каждого на определение одного из n контролируемых показателей и б) построение сложной системы, включающей дополнительные узлы для перекоммутации потоков с целью перестройки каналов с определения одного показателя на определение другого.

Как показал опыт создания и эксплуатации автоматической системы на принципе n параллельных каналов для непрерывного контроля качества забортной воды с движущегося судна,⁵⁸ подобная система обеспечивает достаточную надежность для одновременного определения до 14 показателей (табл. 2). Поэтому при разработке судовой системы экоаналитического контроля в реальном времени отдано предпочтение n -канальной системе по сравнению с перестраиваемой системой. Это позволяет повысить надежность аппаратуры за счет минимизации числа механических узлов⁵ и исключения необходимости совмещать узлы проточно-инжекционных анализаторов, реализующих различные мето-

[‡] Спорным представляется преодоление проблем герметизации анализатора при работе в условиях высоких давлений вместо использования (создания) более простой и надежной системы непрерывного пробоотбора воды с интересующей глубины.

Таблица 2. Перечень контролируемых показателей качества воды и диапазоны определяемых содержаний (ДОС) с использованием систем непрерывного контроля качества воды в потоке.⁵⁸

Компонент	ДОС, мг · дм ⁻³	Компонент	ДОС, мг · дм ⁻³
NO_3^-	0.3–5.0	NH_4^+	0.05–0.8
NO_2^-	0.05–2.0	SO_4^{2-}	25–250
Cl^-	3–3500	Zn^{2+}	0.01–0.1 ^b
F^-	0.03–7.0	Mn^{2+}	0.01–0.1 ^b
PO_4^{3-} (см. ^a)	0.5–10.0	Fe^{3+}	0.05–1.0
	0.025–1.0	Растворенные	0.02–1.0 ^c
Cu^{2+}	0.02–1.0	нефтепродукты	
	0.001–0.02 ^b	Анионные ПАВ	0.03–1.5 ^c
		Фенол	0.001–0.1 ^c

^a В пересчете на Р; ^b с сорбционным концентрированием; ^c с хромато-мембранным экстракционным концентрированием.

дики анализа. Объективно оценивая возможности ПИА, автор работы¹⁰¹ отметил, что эти устройства хорошо функционируют в лаборатории, но не всегда пригодны для промышленных условий. Необходимость использования наборов различных элементов для каждого аналитического метода и относительно высокая сложность эксплуатации перистальтических насосов являются общим недостатком ПИА при создании таких систем непрерывного контроля «on line». Первый из отмеченных недостатков проявился при выборе n -канальной конфигурации многопараметрической системы контроля,⁵⁸ которая по экономическим соображениям менее выгодна, чем система с перестраиваемыми анализаторами.

VII. Последовательный инжекционный анализ — следующий шаг в решении проблемы автоматизации химического анализа «on line»

Поиски альтернативы ПИА привели к формированию нового направления в проточных методах анализа — «последовательного» инжекционного анализа (Sequential Injection Analysis — SIA).¹⁰¹

В проточно-инжекционном анализе аналитический процесс происходит в «сети» 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 вспомогательных растворов требуется отдельный насос. Обычно используемый многоканальный перистальтический насос фактически представляет собой комплекс параллельно работающих насосов. Кроме того, требуется кран-дозатор для ввода аликвоты пробы или раствора реагента в поток носителя.

В последовательно-инжекционном анализе вместо «сети» трубок используется одна жидкостная линия, по которой с помощью шприцевого насоса, работающего по определенной программе, движется поток растворов попеременно в двух направлениях (рис. 5). Плунжер шприцевого насоса перемещается дискретными ходами, чтобы всосать промывной раствор (1), раствор пробы (2) и раствор реагента (3) в жидкостной канал, состоящий из реакционной спирали, проточного детектора и удерживающей спирали. Клапан-распределитель обеспечивает последовательный ввод растворов в канал за счет переключений выходов клапана синхронно с движением насоса. Смешанный раствор пробы и реагента при обратном движении плунжера насоса проходит через

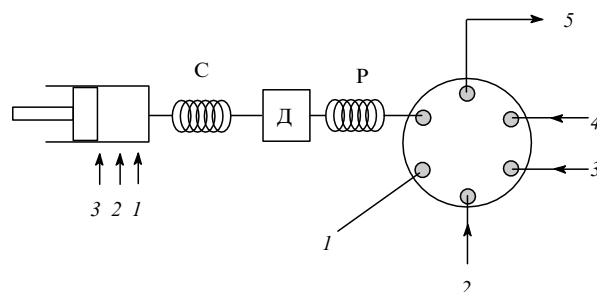


Рис. 5. Принципиальная схема последовательного инжекционного анализа.

1 — промывной раствор, 2 — раствор пробы, 3 — раствор реагента, С — удерживающая спираль, Р — реакционная спираль, Д — детектор, 4 — стандартный раствор, 5 — сброс.

детектор на сброс, а гидравлическая трасса промывается. Среди важных преимуществ SIA отмечается возможность остановки потока, позволяющая использовать метод для измерения скорости химических реакций.¹⁰² Возможность остановки потока одновременно позволяет оптимизировать условия анализа по времени образования «аналитических форм» определяемого вещества.

Авторы SIA¹⁰¹ считали необходимым использование в этом методе насоса, имеющего «нулевую инерцию» и «нулевую упругость», что требует замены перистальтического на управляемый компьютером плунжерный насос. Наиболее успешным техническим решением является плунжерный насос MilliGAT,¹⁰³ полностью исключающий пульсации потока. Однако перистальтические насосы в некоторых случаях также используются.¹⁰⁴

Последовательный инъекционный анализ обладает такими преимуществами перед ПИА (особенно в условиях «on line»), как минимизация расхода раствора реагента и лучшая адаптируемость метода SIA к компьютерному управлению.¹⁰¹ Кроме того в SIA становится ненужным кран-дозатор (который считается слабым местом в приборах для ПИА),¹⁰⁵ а выбор очередного раствора осуществляется многоходовым клапаном-распределителем. Авторы метода считают, что замена крана-дозатора на клапан-распределитель снимает проблемы, связанные с работой механических узлов анализатора, однако это неочевидно. Описание программного обеспечения для автоматизации проточных систем анализа в SIA имеется в работе¹⁰⁶.

О привлекательности SIA как нового подхода к автоматизации химического анализа свидетельствуют многочисленные публикации: в настоящее время имеется более 200 статей, несколько патентов и обзор¹⁰⁵, посвященные этому методу.

Обсуждение анализа «on line» было бы неполным без обсуждения проблемы непрерывного пробоотбора. По разным оценкам от 70 до 85% неисправностей в системах анализа «on line» относятся к этой стадии.¹⁰⁷ Проблема пробоотбора сравнительно легко решается в случае технологического контроля водных сред, циркулирующих или находящихся в объекте контроля под избыточным давлением. Здесь для подключения линии пробоотбора необходим дроссель с регулируемым расходом из инертного материала.

Информация о создании и принципах функционирования систем непрерывного пробоотбора (СНП) природных и сбросных вод крайне ограничена. В Канаде фирмой «Fathom Oceanology Limited» создана СНП, в составе которой имеется фторопластовый шланг диаметром 8 мм и помпа для закачки воды на борт судна (производительность до 40 дм³·мин⁻¹ при скорости судна до 12 узлов). Подобные системы разработаны и японскими фирмами «Morikawa» и «Progress Trading». Проводятся непосредственные измерения загрязняющих веществ и в потоке морской воды.¹⁰⁸ Было проведено определение нитратов и нитритов методом обратного проточно-инжекционного анализа (с инъекцией реагентов), при этом морская вода прокачивалась непосредственно по трубкам проточно-инжекционного анализатора. Позже аналогично выполнялись анализы морской воды на содержание сульфатов, фосфатов, силикатов, а также ряда металлов (кобальта, марганца, меди, железа). Анализы выполнялись с дрейфующего судна, т.е. речь о мониторинге акваторий, для которого необходим анализ «on line», не шла.

Все упоминавшиеся выше СНП предназначены для отбора представительных проб в пробоотборные емкости для их последующего химического анализа в лаборатории (режим «off line»). Однако имеется информация об опыте создания и эксплуатации СНП в совокупности с многопараметрической системой анализа «on line».⁵⁸ Блок-схема СНП приведена на рис. 6. Для минимизации отставания в получе-

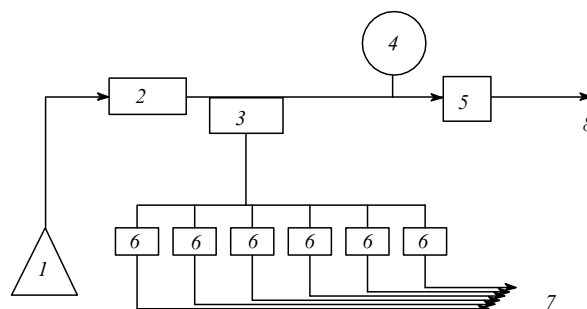


Рис. 6. Блок-схема системы непрерывного пробоотбора природных вод: 1 — водозаборное устройство; 2 — магистральный насос; 3 — фильтр грубой очистки; 4 — манометр; 5 — регулируемый дроссель; 6 — фильтры тонкой очистки; 7 — каналы ввода пробы в анализаторы системы непрерывного контроля; 8 — линия сброса.

нии информации о составе пробы от реального времени выбрана двухступенчатая схема доставки пробы к анализаторам. Первой ступенью является магистральный канал с мембранным насосом, работающий на сброс основной части пробы за борт. Магистральный канал включает узел отбора части потока пробы на вход анализаторов. Для обеспечения представительности проб в качестве основных конструктивных материалов СНП выбраны политетрафторэтилен и нержавеющая сталь. Решение проблемы удаления механических примесей достигнуто трехступенчатой фильтрацией. В конструкции водозаборных устройств включены фильтры грубой очистки, изготовленные из сетки из нержавеющей стали, которые обеспечивают отделение частиц крупнее 1 мм. Узел отбора части потока пробы, установленный в магистральном канале СНП, включает фильтр тонкой очистки воды с фильтрующим элементом из пористой нержавеющей стали для отделения частиц крупнее 0.1 мм. На входе в каждый анализатор, за исключением анализатора нефтепродуктов, дополнительно устанавливаются фильтры тонкой очистки из пористого политетрафторэтилена. Фильтры призваны выполнять функцию защиты гидравлических трасс и проточных измерительных ячеек анализаторов от засорения грубыми взвешьями минерального и органического происхождения, постоянно присутствующими в природных водах. В то же время фильтры не влияют на химический состав фильтруемой пробы.

Представленная схема СНП и рассмотренные выше разнообразные варианты проточных анализаторов позволяют говорить о наличии методической и инструментальной базы для создания автоматизированных систем химического анализа «on line» для решения задач как технологического, так и экоаналитического контроля водных сред.

Литература

1. J.Nagy. *Introduction to Chemical Process Instrumentation*. Academiai Kiado, Budapest, 1992
2. Ю.А.Золотов. В кн. *Анализ объектов окружающей среды. Экоаналитика-2003 (Тез. докл. V Всерос. конф.)*. Санкт-Петербург, 2003. С. 3
3. G.K.Tyson, R.S.Willis. *Chem. Eng. (N. Y.)*, **97**, 66 (1990)
4. *Process Instruments and Controls Handbook*. (Eds D.M.Considine, G.D.Considine). McGraw-Hill, New York, 1985
5. *Automated Stream Analysis for Process Control. Vols 1, 2*. (Ed. D.P.Manka). Academic Press, New York, 1982
6. B.Tinham. *Control Instrum.*, **26**, 35 (1994)
7. K.Clevett. *Control Instrum.*, **26**, 29 (1994)

8. J.Slobodnik, E.R.Brouwer, R.B.Geerdink, W.H.Mulder, H.Lingeman, U.A.Th. Brinkman. *Anal. Chim. Acta*, **268**, 55 (1992)
9. J.Slobodnik, M.G.M.Groenewegen, E.R.Brouwer, H.Lingeman, U.A.Th.Brinkman. *J. Chromatogr., A*, **642**, 359 (1993)
10. W.Pipkin, P.van Hout. *Anal. Chem.*, **69**, 21A (1997)
11. R.Classon. *Chem. Eng. (N. Y.)*, **100**, 102 (1993)
12. J.Huang, H.Liu, A.Tan, J.Xu, X.Zhao. *Talanta*, **39**, 589 (1992)
13. P.K.Dasgupta, H.S.Bellamy, H.Liu, J.L.Lopez, E.L.Loree, K.Morris, K.Petersen, K.A.Mir. *Talanta*, **40**, 53 (1993)
14. L.Balconi, R.Pascali, F.Sigon. *Anal. Chim. Acta*, **179**, 419 (1986)
15. P.A.Fagan, P.R.Haddad. *J. Chromatogr., A*, **550**, 559 (1991)
16. D.Bostic, G.Burns, S.Harvey. *J. Chromatogr., A*, **602**, 163 (1992)
17. A.Siriraks, J.Stillian, D.Bostic. *J. Chromatogr., A*, **640**, 371 (1993)
18. M.Betti. *J. Chromatogr., A*, **789**, 369 (1997)
19. J.Ruzicka, E.H.Hansen. *Flow Injection Analysis*. Wiley, New York, 1988
20. Дж.Формен, П.Стокуэлл. *Автоматический химический анализ*. Мир, Москва, 1978
21. W.A.Coakley. *Handbook of Automated Analysis: Continuous Flow Techniques*. Marcel Dekker, New York, 1981
22. W.B.Furman, W.H.C.Walker. *Continuous Flow Analysis: Theory and Practice*. Marcel Dekker, New York, 1976
23. J.Ruzicka, E.H.Hansen. *Anal. Chim. Acta*, **78**, 145 (1975)
24. C.Riley, B.F.Rocks, R.A.Sherwood. *Anal. Chim. Acta*, **179**, 69 (1986)
25. M.Valcarcel, M.D.Luque de Castro. *Flow Injection Analysis: Principles and Applications*. Ellis Harwood, Chichester, 1987
26. B.Karlberg, G.E.Pacey. *Flow Injection Analysis. A Practical Guide*. Elsevier, Amsterdam, 1989
27. Л.К.Шпигун. *Журн. аналит. химии*, **45**, 1045 (1990)
28. C.B.Ranger. In *Automated Analysis for Process Control. Vol. 1*. (Ed. D.P.Manka). Academic Press, New York, 1982. P. 39
29. J.Ruzicka, E.H.Hansen. *Anal. Chim. Acta*, **179**, 1 (1986)
30. J.Ruzicka. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **329**, 653 (1988)
31. M.D.Luque de Castro. *Talanta*, **36**, 591 (1989)
32. J.A.Sweilch. *Anal. Chim. Acta*, **220**, 65 (1988)
33. K.N.Andrew, N.J.Blundell, D.Price, P.J.Worsfold. *Anal. Chem.*, **66**, 917A (1994)
34. W.E.van der Linden. *Wissenschaftliche Zeitschrift Technische Hochschule «Carl Schorlemmer»*. Vol. 32. Leuna-Merseburg, 1990. P. 8
35. M.B.Garn, M.Gisin, H.Gross, P.King, W.Schmidt, C.Thommen. *Anal. Chim. Acta*, **207**, 225 (1988)
36. M.Bengtsson, G.Johansson. *Anal. Chim. Acta*, **158**, 147 (1984)
37. Y.Sahleström, B.Karlberg. *Anal. Chim. Acta*, **179**, 315 (1986)
38. C.De Ruiter, J.H.Wolf, U.A.Th.Brinkman, R.W.Frei. *Anal. Chim. Acta*, **192**, 267 (1987)
39. M.Valcarcel, M.D.Luque de Castro. *J. Chromatogr., A*, **393**, 3 (1987)
40. B.Karlberg. *Anal. Chim. Acta*, **214**, 29 (1988)
41. F.Canete, A.Rios, M.D.Luque de Castro, M.Valcarcel. *Anal. Chem.*, **60**, 2354 (1988)
42. Л.Н.Москвин, Н.В.Михайлова, А.Л.Москвин. *Журн. аналит. химии*, **56**, 856 (2001)
43. B.Bernhardsson, E.Martins, G.Johansson. *Anal. Chim. Acta*, **167**, 111 (1985)
44. L.Risinger, G.Johansson, T.Thorneman. *Anal. Chim. Acta*, **224**, 13 (1989)
45. R.G.Melcher. *Anal. Chim. Acta*, **214**, 299 (1988)
46. M.Valcarcel, M.D.Luque de Castro. *Non-Chromatographic Continuous Separation Techniques*. Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1991
47. M.T.Oms, A.Cerdà, A.Cladera, V.Cerdà, R.Forteza. *Anal. Chim. Acta*, **318**, 251 (1996)
48. Ю.А.Золотов, Г.И.Цизин, Е.И.Моросанова, С.Г.Дмитриенко. *Успехи химии*, **74**, 41 (2005)
49. J.S.Canham, G.E.Pacey. *Anal. Chim. Acta*, **214**, 385 (1988)
50. M.F.Giné, B.F.Reis, E.A.G.Zagatto, F.J.Krug, A.O.Jacinto. *Anal. Chim. Acta*, **155**, 131 (1983)
51. J.Alonso, J.Bartoli, M.Del Valle, M.Escalada, R.Barber. *Anal. Chim. Acta*, **199**, 191 (1987)
52. J.Tyson. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **329**, 663 (1988)
53. W.Frenzel. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **329**, 668 (1988)
54. C.Thommen, M.Garn, M.Gisin. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **329**, 678 (1988)
55. A.Rios, M.D.Luque de Castro, M.Valcarcel. *Talanta*, **36**, 612 (1989)
56. I.López-García, P.Viñas, M.Hernández-Córdoba. *Anal. Chim. Acta*, **327**, 83 (1996)
57. A.Newman. *Anal. Chem.*, **68**, 203A (1996)
58. А.Л.Москвин, Л.Н.Москвин, И.А.Ардашникова. *Журн. аналит. химии*, **55**, 1305 (2000)
59. А.Л.Москвин, А.В.Мозжухин, Л.Н.Москвин. *Завод. лаб.*, (1), 7 (1996)
60. Л.Н.Москвин, Т.Г.Никитина. *Журн. аналит. химии*, **59**, 6 (2004)
61. L.Olsson, U.Schulze, J.Nielsen. *Trends Anal. Chem.*, **17**, 88 (1998)
62. А.Г.Витенберг, Н.В.Новикайте, А.С.Бурейко. *Журн. аналит. химии*, **51**, 865 (1996)
63. A.Cerdà, M.T.Oms, R.Forteza, V.Cerdà. *Anal. Chim. Acta*, **311**, 165 (1995)
64. H.Shintani, P.H.Dasgupta. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **336**, 38 (1990)
65. B.Glad, K.Irgum. *Anal. Chim. Acta*, **298**, 151 (1994)
66. A.Caliamanis, M.J.McCormick, P.D.Carpenter. *Anal. Chem.*, **69**, 3272 (1997)
67. A.L.Moskvin, L.N.Moskvin, A.V.Moszhuchin, V.V.Fomin. *Talanta*, **50**, 113 (1999)
68. B.Karlberg. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **329**, 660 (1988)
69. Л.Н.Москвин. *Докл. АН*, **334**, 599 (1994)
70. L.N.Moskvin, A.L.Moskvin. *Lab. Robot. Autom.*, **10**, 3 (1998)
71. L.N.Moskvin, A.V.Bulatov, G.L.Grigoriev, G.I.Koldobskij. *J. Flow Injection Anal.*, **20**, 153 (2003)
72. Л.Н.Москвин, С.В.Дрогобужская, А.Л.Москвин. *Журн. аналит. химии*, **54**, 272 (1999)
73. W.J.Schmidt, H.-D.Meyer, K.Schügerl, W.Kuhlmann, K.-H.Bellgardt. *Anal. Chim. Acta*, **163**, 101 (1984)
74. K.Schügerl, A.Lübbert, T.Scheper. *Chem.-Ing.-Tech.*, **59**, 701 (1987)
75. K.H.Kroner. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **329**, 718 (1988)
76. F.Valero, J.Lafuente, M.Poch, C.Sola, A.N.Araujo, L.L.F.C.Lima. *Biotechnol. Bioeng.*, **36**, 647 (1990)
77. T.Dullan, K.Schugelr. In *Flow-Injection Analysis (FIA) Based on Enzymes or Antibodies*. (Ed. R.D.Schmid). VCH, Weinheim, 1991. P. 27
78. G.Blankenstein, M.-R.Kula. In *Flow-Injection Analysis (FIA) Based on Enzymes or Antibodies*. (Ed. R.D.Schmid). VCH, Weinheim, 1991. P. 85
79. N.Ahlmann, A.Niehoff, U.Rinas, Th.Scheper, K.Schügerl. *Anal. Chim. Acta*, **190**, 221 (1986)
80. A.Recktenwald, K.H.Kroner, M.R.Kula. *Enzyme Microb. Technol.*, **7**, 146 (1985)
81. A.Recktenwald, K.H.Kroner, M.R.Kula. *Enzyme Microb. Technol.*, **7**, 607 (1985)
82. U.Nalbach, H.Schiemenz, W.W.Stamm, W.Hummel, M.-R.Kula. *Anal. Chim. Acta*, **213**, 55 (1988)
83. J.Niehoff, J.Möller, R.Hiddessen, K.Schügerl. *Anal. Chim. Acta*, **190**, 205 (1986)
84. Th.Bayer, Th.Herold, R.Hiddessen, K.Schügerl. *Anal. Chim. Acta*, **190**, 213 (1986)
85. Y.L.Huang, T.J.Foellmer, K.C.Ang, S.B.Khoo, M.G.S.Yap. *Anal. Chim. Acta*, **317**, 223 (1995)
86. B.A.A.Dremel, S.-Y.Li, R.D.Schmid. In *Flow-Injection Analysis (FIA) Based on Enzymes or Antibodies*. (Ed. R.D.Schmid). VCH, Weinheim, 1991. P. 71
87. P.J.Worsfold, J.R.Clinch, H.Casey. *Anal. Chim. Acta*, **197**, 43 (1987)
88. J.R.Clinch, P.J.Worsfold, H.Casey. *Anal. Chim. Acta*, **200**, 523 (1987)
89. J.R.Clinch, P.J.Worsfold, H.Casey, S.M.Smith. *Anal. Proc.*, **25**, 71 (1988)
90. R.L.Benson, P.J.Worsfold, F.W.Sweeting. *Anal. Proc.*, **26**, 385 (1989)
91. A.M.Bond, H.A.Hudson, V.Mosby, S.N.Tan, F.L.Walter. *Anal. Chim. Acta*, **237**, 345 (1990)

92. K.M.Pedersen, M.Kummel, H.Søeberg. *Anal. Chim. Acta*, **238**, 191 (1990)
93. D.Chen, M.D.Luque de Castro, M.Valcárcel. *Anal. Chim. Acta*, **230**, 137 (1990)
94. M.J.Whitaker. *Talanta*, **40**, 113 (1993)
95. J.R.Clinch, P.J.Worsfold, F.W.Sweeting. *Anal. Chim. Acta*, **214**, 401 (1988)
96. K.N.Andrew, P.J.Worsfold, M.Comber. *Anal. Chim. Acta*, **314**, 33 (1995)
97. P.MacLaurin, K.S.Parker, A.Townshend, P.J.Worsfold, N.W.Barnett, M.Crane. *Anal. Chim. Acta*, **238**, 171 (1990)
98. R.L.Benson, P.J.Worsfold, F.W.Sweeting. *Anal. Chim. Acta*, **238**, 177 (1990)
99. M.J.C.Taylor, G.D.Marshall, S.J.S.Williams, J.F.van Staden, C.Saling. *Anal. Chim. Acta*, **329**, 275 (1996)
100. K.S.Johnson, C.L.Beehler, C.M.Sakamoto-Arnold. *Anal. Chim. Acta*, **179**, 245 (1986)
101. J.Ruzicka, G.D.Marshall. *Anal. Chim. Acta*, **237**, 329 (1990)
102. J.Ruzicka, T.Guebeli. *Anal. Chem.*, **63**, 1680 (1991)
103. Global FIA Company Website, <http://www.globalfia.com>
104. A.Ivaska, J.Ruzicka. *Analyst (Cambridge, U.K.)*, **118**, 885 (1993)
105. C.E.Lenehan, N.W.Barnett, S.W.Lewis. *Analyst (Cambridge, U.K.)*, **127**, 997 (2002)
106. G.D.Marshall, J.F.van Staden. *Anal. Instrum.*, **20**, 79 (1992)
107. J.A.Cranda. *Chem. Eng. (N. Y.)*, **100** (4), 94 (1993)
108. K.S.Johnson, R.L.Petty. *Limnol. Oceanogr.*, **28**, 1260 (1983)

WATER AND AQUEOUS MEDIA: ON-LINE CHEMICAL ANALYSIS, PROBLEMS AND SOLUTIONS

A.L.Moskvin, L.N.Moskvin

Department of Chemistry, St.Petersburg State University

26, Universitetsky prosp., Petrodvorets, 198504 St.Petersburg, Russian Federation, Fax +7(812)428-6939

ZAO NPO «Granit-NEMP»

3, Gospitalnyi per., 191014 St.Petersburg, Russian Federation, Fax +7(812)274-0126

General approaches to solving the problem of automation of chemical analysis and design of systems for the on-line monitoring of water environments are considered. The advantages of flow analysis techniques in the development of these systems are substantiated. Merits and demerits of the existing versions of flow analysis, namely flow injection and sequential injection analysis, as well as continuous flow analysis and combined versions of these two methods, are discussed.

Bibliography — 108 references.

Received 28th June 2004