

## ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

# ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИСП-ОЭС ДЛЯ АНАЛИЗА КАЧЕСТВА ФИЛЬТРОВ ДЛЯ БЫТОВЫХ КУВШИННЫХ СИСТЕМ ОЧИСТКИ ВОДЫ

Аналитические решения  
Markets and Applications Programs



**Agilent Technologies**

Authorized Partner Laboratory

### Авторы

Мария Баранова,  
Дмитрий Волков и Михаил  
Проскурнин

Московский государственный  
университет имени М.В.  
Ломоносова / партнерская  
лаборатория Agilent



Показана возможность использования метода ИСП-ОЭС для экспрессной и объективной оценки эффективности очистки водопроводной воды от тяжелых металлов бытовыми кувшинными системами фильтрации. Использован оптический эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой Agilent 720ES с аксиальным (осевым) обзором плазмы. Для оценки эффективности приготовили исходный модельный раствор с высокой концентрацией 14 тяжелых металлов (Cu, Zn, Ba, Al, Cr, Co, Fe, Cd, Pb, Be, V, Ni, As, Mn). Из модельного раствора разбавлением готовили рабочие растворы с концентрацией 0.05–250 мг/л. Через каждый фильтр пропускали по 1 л рабочих растворов, замеряли время фильтрации, отбирали пробы воды после прохождения фильтра и измеряя содержания металлов при помощи ИСП-ОЭС. Метод оценки эффективности работы фильтров характеризуется высокой точностью и простой пробоподготовкой. Высокая воспроизводимость и чувствительность измерений при помощи Agilent 720ES в совокупности с многоэлементностью и небольшим временем измерения проб делает прибор отличным выбором для точного и экспрессного анализа качества систем фильтрации и, в целом, питьевой воды.

### Введение

Для большинства природных вод, а также питьевой воды существует большое число нормативных документов, регулирующих ее показатели, в том числе микроэлементный состав (например, СанПиН 2.1.4.1074-01 «Питьевая вода. Централизованные системы питьевого водоснабжения»; ГОСТ 2874-82 «Вода питьевая. Гигиенические требования и контроль за качеством»). Все большее значение в микроэлементном анализе природных, технологических и питьевых вод играет такой современный многоэлементный метод как атомно-эмиссионная (оптическая эмиссионная) спектроскопия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-ОЭС, ГОСТ 31870-2012 «Вода питьевая. Определение



содержания элементов методами атомной спектроскопии», ISO 11885:2007 Water quality - Determination of 33 elements by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry («Качество воды. Определение 33 элементов атомно-эмиссионной спектроскопией с индуктивно связанной плазмой»), которая характеризуется высокой селективностью и чувствительностью [1, 2]. За последнее время чувствительность ИСП-ОЭС значительно улучшена за счет появления нового поколения детекторов и совершенствования приборов в целом. Это позволяет определять большинство тяжелых металлов в водах на уровне мкг/л и ниже без предварительного концентрирования [3].

К сожалению, несмотря на системы очистки водопроводной воды и многочисленные нормативы, ее качество в России во многих случаях не всегда приемлемо, поэтому для бытовых нужд распространение получили бытовые системы очистки водопроводной воды (фильтры). На сегодняшний день на рынке представлен огромный выбор бытовых фильтров, которые могут быть кувшинными, насадочными, встраиваемыми или представлять собой целую систему очистных устройств. В последнее время популярность набирают встраиваемые фильтры, которые имеют от трех до пяти ступеней очистки и очищают воду от загрязнений различных классов. Такие фильтры требуют частичной замены не чаще двух раз в год, но само устройство и его установка, а также сменные картриджи стоят на порядок дороже обычных кассет. Поэтому самыми популярными бытовыми устройствами очистки воды продолжают оставаться кувшинные фильтры. Они просты в использовании, не требуют специальной установки и экономичны в обслуживании. Однако для подобных систем до сих пор не предложено экспрессных, чувствительных и объективных методов сравнения и контроля их качества. Мы полагаем, что ИСП-ОЭС за счет своей чувствительности и многоэлементности, а также малых времен анализа может быть использована для экспресс-контроля бытовых систем очистки воды.

В этой технической статье ИСП-ОЭС используется для определения эффективности фильтрации водопроводной воды и оценки качества бытовых кувшинных фильтров. Использован ИСП-ОЭС спектрометр Agilent 720ES ICP-OES с аксиальным обзором плазмы.



## Экспериментальная часть

### Аппаратура

В работе использован ИСП-ОЭС спектрометр Agilent 720ES с аксиальным обзором плазмы (рис. 1) в нижеследующей конфигурации (табл. 1). Параметры измерений сведены в табл. 2. Для ввода проб воды в прибор использовали автосамплер Agilent SPS 3 Autosampler.

### Вспомогательное оборудование

Микрообъемы отбирали механическими автоматическими дозаторами Eppendorf Pro ( $20 \pm 0.1$ ) – ( $200 \pm 0.1$ ) мкл, ( $100 \pm 1$ ) – ( $1000 \pm 1$ ) мкл, ( $500 \pm 1$ ) – ( $5000 \pm 1$ ) мкл.

### Посуда и расходные материалы

Базовые растворы готовили в стеклянных мерных колбах 1-го класса объемом 100 и 1000 мл. Градуировочные растворы готовили в полипропиленовых колбах 2-го класса объемом 50 мл. Пробы отбирали в полипропиленовые пробирки объемом 15 мл. Для приготовления растворов использовали механические дозаторы со сменными универсальными полипропиленовыми наконечниками, объемом 200, 1000 и 5000 мкл (Axugen, США; Biohit Group, Финляндия).

### Программное обеспечение

Agilent ICP Expert II, версия 2.0.5

### Реактивы

- Стандартный раствор ICP-AM-6 («High-Purity Standards», США) с аттестованным значением элементов Ag, Al, B, Be, Ba, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Li, Mn, Ni, Pb, Sb, Sr, Ti, V, Zn, 100 мкг/мл
- Соли тяжелых металлов (Cu, Zn, Ba, Al, Cr, Co, Fe, Cd, Pb, Be, B, Ni, As, Mn) квалификации ч.д.а. или выше.
- Азотная кислота (ч.д.а., Panreac)
- Деионизованная вода (удельное сопротивление 18.2 МОм×см, Milli-Q Academic, Millipore, Франция)

### Измерение и обработка данных

Градуировочные растворы, приготовленные из стандартного раствора ICP-AM-6 и пробы, полученные после систем фильтрации, вводят в ИСП-ОЭС спектрометр и регистрируют излучение металлов на рабочих длинах волн (таблица 4). Коррекцию базовой линии проводят автоматически программными средствами. По полученным данным строят градуировочные зависимости, и из них находят содержание тяжелых металлов в исследуемом образце.



Рисунок 1. МП-АЭС Спектрометр Agilent 4100 MP-AES с аксиальным обзором плазмы.

Описание	Номер по каталогу
Стеклянная распылительная камера	7910043700
Концентрический стеклянный распылитель (Seaspray)	2010096400
ИСП горелка для аксиального обзора плазмы с инжекторной трубкой (вн. диам. 2.4 мм)	2010090400

Таблица 1. Конфигурация ИСП-ОЭС спектрометра.

Параметры измерений	Значение
Плазма, поток (л/мин)	15
Вспомогательный поток (л/мин)	1.0
Поток распылителя (л/мин)	1.2
Мощность индуктора (кВт)	1.2
Накопление сигнала (с)	20
Повторений регистрации спектра	2
Задержка на стабилизацию (с)	15
Задержка подхода образца (с)	15
Насос (оборотов/мин)	12
Отмыв, время (с)	15

Таблица 2. Параметры измерений при помощи ИСП-ОЭС спектрометра.

## Пробоподготовка и техника эксперимента

Для проверки эффективности очистки водопроводной воды бытовыми системами фильтрации выбрали 6 типов фильтров (картриджей или кассет), обозначенных в статье кодами «Н1», «Н2», «Н3», «Н4», «С1» и «Ж».

Для оценки эффективности готовили модельный раствор с концентрациями 14 тяжелых металлов (Cu, Zn, Ba, Al, Cr, Co, Fe, Cd, Pb, Be, B, Ni, As, Mn) 1 г/л, из которого разбавлением получали рабочие растворы №1, №2, №3 и №4 с концентрациями каждого из металлов 0.05, 0.5, 5 и 250 мг/л, соответственно. ПДК всех исследованных металлов и их концентрации в приготовленных растворах, пересчитанные на ПДК, приведены в таблице 3.

Через каждый фильтр пропускали по 1 л деионизованной воды и затем, последовательно, 1 л рабочих растворов, начиная от самого разбавленного (№1) и далее все более концентрированные (№2, №3 и №4, соответственно), измеряя время фильтрации и отбирая пробы воды после прохождения фильтра. В результате пробы воды после фильтров (табл. 5 и 6) обозначены кодами «Н1-1» «Н2-2» и т.п. в соответствии с использованным тестовым раствором.

Из каждого приготовленного раствора №1–№4 и проб воды после систем фильтрации отбирали пробы объемом 15 мл для определения точного содержания металлов в них. Во все растворы добавляли 1 мл конц. азотной кислоты во избежание адсорбции металлов на поверхности пробирок.

Модельный раствор	Ag	Al	As	B	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
ПДК (мг/дм <sup>3</sup> )	0.05	0.5	0.05	0.5	0.1	0.002	0.001	0.1	0.05	1	0.3	0.1	0.1	0.03	5
Диапазон определяемых содержаний (мг/дм <sup>3</sup> )	0.005–50	0.01–50	0.005–50	0.01–50	0.001–50	0.0001–10	0.0001–10	0.001–0.05	0.001–50	0.001–50	0.05–50	0.001–10	0.001–10	0.001–10	0.005–50
№1	< 0.1	< 0.002	0.8	0.09	0.53	19.3	42.3	0.45	1.15	0.08	0.40	0.45	0.50	1.34	0.02
№2	< 0.1	0.9	10.1	1.0	6	220	600	5	10	< 0.5	2	5.3	5	15	0.1
№3	< 0.1	10	85	7	50	2000	4500	50	90	4	15	50	40	140	< 1
№4	< 0.1	500	3600	300	1300	100000	90000	1700	3400	160	500	1300	1700	6000	22

Таблица 3. Концентрации калибровочных растворов (мг/л).

## Результаты и их обсуждение

Оценили чувствительность определения всех выбранных металлов при помощи ИСП-ОЭС спектрометра Agilent 720ES (таблица 3). Во всех случаях пределы определения, полученные на спектрометре Agilent 720ES, существенно ниже (минимум, на порядок) ПДК. Это дает возможность оценивать качество воды после фильтрации без каких-либо проблем и с высокой точностью. Также во всех случаях диапазон определяемых содержаний каждого металла составляет не менее 3 порядков, что позволяет с высокой точностью определить концентрации металлов в загрязненной воде и очищенной после фильтрации. Это дает возможность оценить работоспособность фильтров как при очистке мало, так и сильно загрязненной воды.

Для проверки эффективности очистки водопроводной воды бытовыми системами фильтрации выбрали 6 марок фильтров, наиболее распространенных на отечественном рынке. Через каждый фильтр пропускали 1 л деионизованной воды и затем, последовательно,

по 1 л тестовых растворов №1, №2, №3 и №4, начиная от более разбавленного до более концентрированного. Такой способ позволил, с одной стороны, воспроизвести возможности систем фильтрации все более загрязненной воды, а, с другой стороны, моделировал постепенное заполнение сорбционной емкости фильтров.

Растворы №1, №2, №3 и №4 с концентрациями каждого из металлов 0.05, 0.5, 5 и 250 мг/л, соответствуют разному превышению ПДК для разных микроэлементов, и примерно равны ПДК (р-р «№1») и, соответственно 10-, 100- и 3000-кратному (№2, №3 и №4, соответственно) превышению ПДК для As, Pb и Cr как распространенных токсичных микроэлементов в природных водах.

Из данных, полученных в результате анализа, рассчитаны содержания металлов в очищенной фильтрами воде (таблицы 5 и 6). Можно сделать следующие выводы:

Элемент	Длина волны, нм	Элемент	Длина волны, нм	
Ag	328.068	Cr	267.716	
	338.289		276.259	
Al	394.401		276.653	
	396.152		283.563	
As	188.980		284.984	
	193.696		313.205	
	197.198		324.754	
B	208.956		Cu	327.395
	249.678			257.610
Ba	233.527		Mn	293.305
	455.403	293.931		
	493.408	Mo	281.615	
Be	234.861		284.824	
	313.107		289.099	
Cd	214.439		379.825	
	226.502	Ni	230.299	
Co	231.160		231.604	
	237.863	Pb	220.353	
	238.892		261.417	
Fe	238.204	Zn	206.200	
	239.563		213.857	
	259.940		213.857	

Таблица 4. Длины волн регистрации.

Проба	Ag	Al	As	B	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
H1-деион	< 0.10	< 0.002	< 0.100	0.029	< 0.010	< 0.5	< 0.500	< 0.010	0.16	< 0.001	0.15	0.02	0.06	< 0.50	< 0.10
H2-деион	< 0.10	< 0.002	< 0.100	0.03	0.043	< 0.5	< 0.500	< 0.010	0.13	0.012	0.13	0.12	0.24	< 0.50	< 0.10
H3-деион	< 0.10	< 0.002	< 0.100	0.018	< 0.010	< 0.5	< 0.500	< 0.010	0.17	< 0.001	0.15	0.01	0.04	< 0.50	< 0.10
H4-деион	< 0.10	< 0.002	< 0.100	0.017	0.015	< 0.5	< 0.500	< 0.010	0.12	< 0.001	0.14	0.1	0.06	< 0.50	< 0.10
Ст-деион	0.39	< 0.002	< 0.100	0.011	< 0.010	< 0.5	< 0.500	< 0.010	0.12	< 0.001	0.12	0.01	0.03	< 0.50	< 0.10
Ж-деион	0.2	< 0.002	0.324	8	7	4.3	8	0.074	0.33	0.006	0.17	0.1	0.12	6.7	< 0.10
<b>Пр-1</b>	<b>&lt; 0.1</b>	<b>&lt; 0.002</b>	<b>0.8</b>	<b>0.09</b>	<b>0.53</b>	<b>19.3</b>	<b>42.3</b>	<b>0.45</b>	<b>1.15</b>	<b>0.08</b>	<b>0.4</b>	<b>0.45</b>	<b>0.5</b>	<b>1.34</b>	<b>0.02</b>
H1-1	< 0.1	< 0.002	0.9	0.15	0.08	7	20	0.15	1.2	0.06	0.33	0.11	0.19	1.13	0.01
H2-1	< 0.1	< 0.002	0.3	0.12	0.43	15	32	0.4	0.58	0.03	0.19	0.57	0.62	0.22	0.04
H3-1	< 0.1	< 0.002	0.8	0.12	0.05	4	15	0.09	1.0	0.04	0.27	0.06	0.1	0.84	< 0.01
H4-1	< 0.1	< 0.002	0.4	0.07	0.09	2.5	5	0.07	0.61	0.03	0.23	0.14	0.13	0.5	< 0.01
Ст-1	0.3	< 0.002	0.4	0.05	< 0.01	< 0.5	< 0.5	< 0.01	0.2	< 0.001	0.2	< 0.01	0.04	0.22	< 0.10
Ж-1	0.6	< 0.002	0.7	4.2	4.4	0.6	0.8	< 0.01	0.3	0.01	0.2	0.01	0.04	3.83	< 0.10
<b>Пр-2</b>	<b>&lt; 0.1</b>	<b>0.9</b>	<b>10.1</b>	<b>1</b>	<b>6</b>	<b>220</b>	<b>600</b>	<b>5</b>	<b>10</b>	<b>&lt; 0.5</b>	<b>2</b>	<b>5.3</b>	<b>5</b>	<b>15</b>	<b>0.1</b>
H1-2	< 0.1	0.9	15	0.9	2	< 0.5	320	2	1	< 0.5	3	2	2	15	0.1
H2-2	< 0.1	0.3	5	0.7	5	< 0.5	400	4	7	< 0.5	1	5	4	7	0.3
H3-2	< 0.1	0.5	10	0.8	1	120	300	2	10	< 0.5	2	1.2	2	15	< 0.1
H4-2	< 0.1	0.2	6	0.5	1	60	150	1	5	< 0.5	1	1.4	1	7	< 0.1
Ст-2	0.1	< 0.1	4	0.3	< 0.1	4	1	< 0.1	1	< 0.1	1	< 0.1	< 0.1	2	< 0.100
Ж-2	0.3	< 0.1	7	3	< 0.1	9	4	< 0.1	3	< 0.1	1	< 0.1	< 0.1	5	< 0.1

Таблица 5. Содержания металлов в тестовых растворах №1 и №2 (с концентрациями металлов 0.05 и 0.5 мкг/мл, соответственно) и в пробах воды, после пропускания 1 л этих растворов через системы фильтрации. Все значения приведены в единицах ПДК для наглядной оценки эффективности очистки воды. Красным отмечены случаи, когда полученный после фильтрации раствор содержит концентрацию металла, превышающую предельно допустимую.

Проба	Ag	Al	As	B	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
H1-3	1	2	1	1	3	3	2	3	2	4	1	3	2	3	>2
H2-3	1	2	1	1	1	1	1	1	1	2	1	1	1	2	1
H3-3	1	5	2	2	12	8	9	12	5	>8	2	12	10	6	>2
H4-3	1	3	2	1	2	3	2	2	3	4	2	2	2	3	1
Ст-3	1	10	2	2	17	>20 000	16	12	7	>8	2	12	13	6	>2
Ж-3	1	10	3	1	>500	38	170	>100	10	>8	3	>100	>80	8	>2
H1-4	1	5	4	4	4	6	3	5	5	7	4	4	5	8	3
H2-4	1	3	4	6	3	3	2	2	3	5	3	2	3	8	1
H3-4	1	50	25	6	30	40	15	30	40	40	30	25	35	50	25
H4-4	1	1	2	2	1	2	1	1	2	2	2	1	2	3	1
Ст-4	1	1	1	2	1	1	1	1	1	2	2	1	1	2	1
Ж-4	1	45	10	30	130	90	65	115	35	160	9	80	120	25	>25

**Таблица 6. Отношение введенной концентрации к концентрации в очищенном растворе после пропускания 1 л концентрированных тестовых растворов «№3» и «№4» (5 и 250 мг/л каждого металла, соответственно), что показывает, во сколько раз снижено содержание металлов в фильтрованной воде.**

В образцах фильтратов деионизированной воды в очень малых количествах найдены железо, хром, марганец и никель. Во всех случаях, вода содержит элементы на уровне ниже ПДК, кроме случая «Ж-деион» (В, Ва, Ве, Сd, Рb — вероятно, из-за остаточных их содержаний в воде, использованной при приготовлении данного фильтра).

Фильтраты растворов «№1» и «№2» (таблица 5), содержат металлы в количествах, меньших введенных. Фильтрация значительно понижает концентрацию компонентов — в большинстве случаев до уровня ниже ПДК (за исключением Ве и Сd).

Фильтраты растворов «№3» и «№4» (эти концентрированные модельные растворы мы взяли для оценки работоспособности фильтров после очистки больших объемов воды, т.е. когда сорбционная емкость фильтра уже близка к заполнению) содержат существенно меньше металлов, чем введенный раствор. В целом для таких очень высоких содержаний металлов все кассеты снижают содержание металлов даже при их высоких содержаниях от 2 до 20 раз (таблица 6, в особенности для

раствора «№3»). Единственным исключением является случай «H2-3», где концентрация цинка оказалась выше по сравнению с исходной пробой. Это явление закономерно и наблюдается для всех образцов, полученных с помощью данного картриджа.

Во всех пробах после фильтров «Ст» и «Ж» обнаружили серебро, которое изначально не входило в фильтруемый раствор. Его наличие может объясняться частичным вымыванием металла, входящего в состав фильтра. Концентрация серебра во всех случаях не превышает ПДК, поэтому это явление не оказывает негативное влияние на качество воды.

После сравнения всех полученных результатов можно сделать следующий вывод: все фильтры показывают очень хорошую работоспособность, но фильтры H4 и Ст гарантированно снижают количество тяжелых металлов в очищаемой воде. Оценки, получаемые при помощи Agilent 720ES, весьма экспрессны и характеризуются высокой точностью, что позволило нам очень легко сравнить исследуемые фильтры.

## Заключение

Метод ИСП-ОЭС возможно применять для оценки эффективности водоочистных систем, при этом предложенная методика достаточно успешно воспроизводит работу фильтра в реальных условиях и позволяет сравнивать системы кувшинных фильтров. Высокая воспроизводимость и чувствительность измерений при помощи Agilent 720ES в совокупности с многоэлементностью и небольшим временем измерения проб делает прибор отличным выбором для точного и экспрессного анализа качества систем фильтрации и в целом бытовой воды.

## Список литературы

1. Bintz, W.W. and D.J. Butcher, Characterization of the health of southern Appalachian red spruce (*Picea rubens*) through determination of calcium, magnesium, and aluminum concentrations in foliage and soil. *Microchemical Journal*, **2007**. 87(2): p. 170-174.
2. Standard methods for the examination of water and wastewater. 22th edition. **2012**: American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environment Federation: American Public Health Association, Washington, DC.
3. Tria, J., et al., Determination of aluminium in natural water samples. *Analytica Chimica Acta*, **2007**. 588(2): p. 153-165.

Контакты: Agilent MAPs:  
**maps\_agilent@agilent.com**

Дополнительная информация:  
**<http://www.your-analytical-solution.com>**

This information is subject to change without notice.

© Agilent Technologies, Inc. 2014  
Published in USA, August 1, 2014  
5991-5071RURU

