



Мониторинг качества воды в режиме реального времени и быстрый анализ

Харша Ратнавера, Захар Малецкий и Славек Калиновски
30.10.2020

09:00-09:15	Необходимость онлайн-мониторинга	Harsha
09:15-09:30	Отбор проб воды: методы, возможные ошибки, оборудование	Harsha
09:30-09:55	Автоанализаторы: Анализ закачки потока / анализ последовательной закачки	Zakhar
10:00-10:30	Автоанализаторы: Микроанализаторы, анализатор "лаборатория на кристалле"	Harsha
10:30-10:50	Физические датчики реального времени: УФ-видимое поглощение концепции	Harsha
10:50-11:10	Физические датчики реального времени: Ионоселективные электроды	Zakhar
11:10-11:20	Кофе-брейк	
11:20-11:30	Виртуальные сенсоры (софт сенсоры, параметры прокси)	Harsha
11:30-11:45	Практические задачи и потенциал (Harsha)	Harsha
11:45-12:00	Тенденции и технологические разработки (Zakhar)	Zakhar

Историческая перспектива

- Ежедневный, еженедельный или ежемесячный мониторинг
- Отобрать пробы
- Часто только на выходе



Необходимость

Повышение требований к очистке

- причины здоровья
- экологические причины
- юридические причины

Экстремальные требования к очистке

- микрозагрязнители, питательные вещества
- footprint - стоимость земли
- экономия процесса

Операционные требования

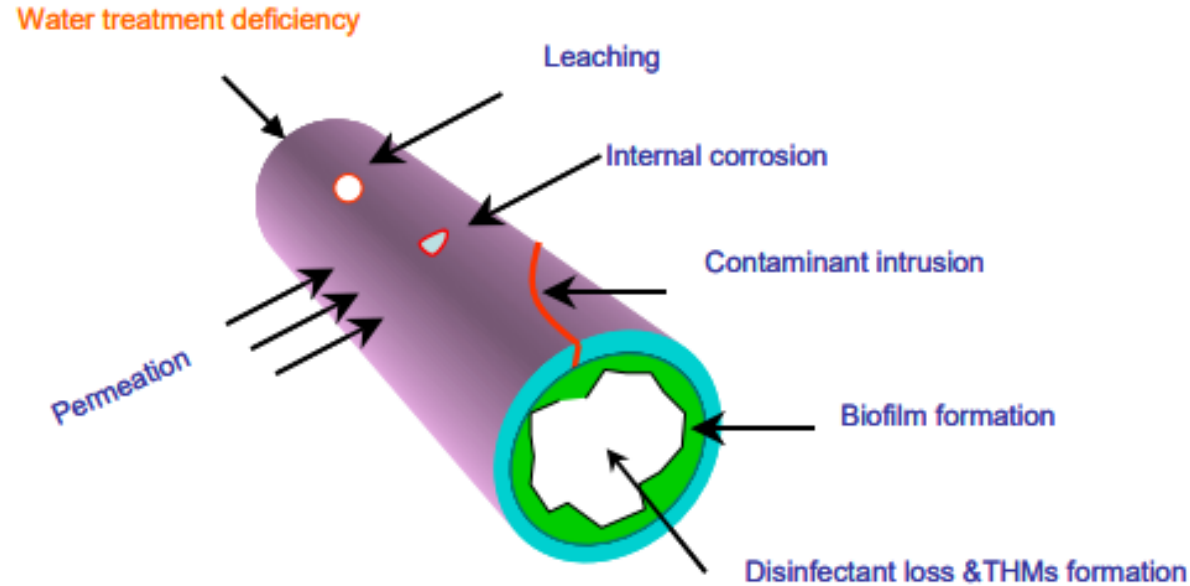
- беспилотный - нехватка ресурсов / стоимость



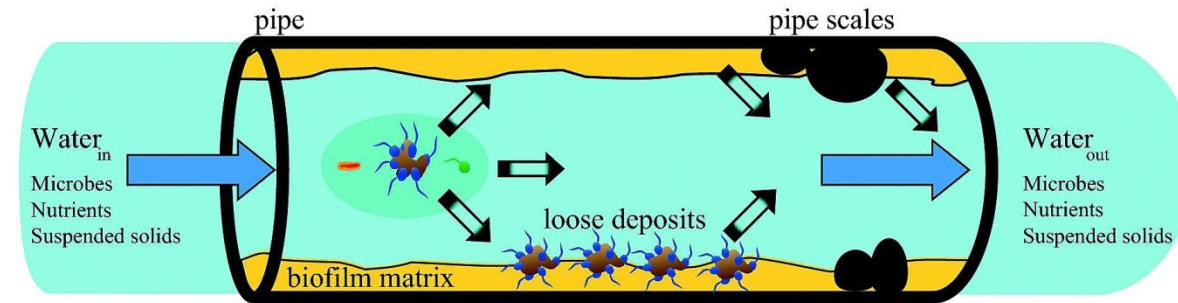
Необходимость анализа

- * Документировать качество воды потребителей / органов власти (например, выполняйте требования к документации в Правилах питьевой воды)
- * Следить за качеством воды на специальных мероприятиях
- * Отслеживать конкретные точки риска и проблемные области в Интернете
- * Решить, нужно ли расширять очистные сооружения
- * Рассчитать нагрузку на очистные сооружения
- * Рассчитать плату за дренаж для компаний
- * Оптимизировать процессы очистки
- * Решения, которые могут иметь серьезные финансовые и экологические последствия

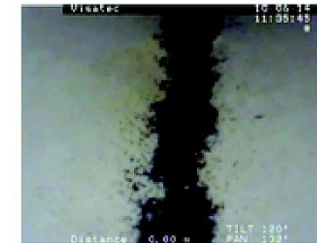
Качество воды в распределительных трубах



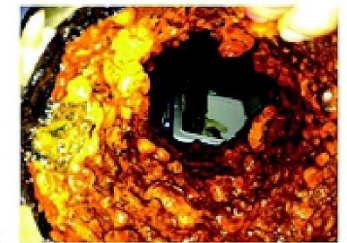
A:



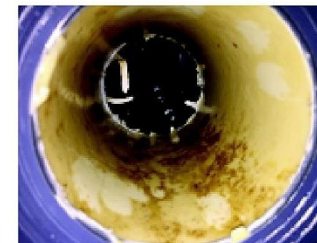
B:



C:



D:



E:



Norway Water Crisis: Thousands Fall Ill On Island Near Bergen



David Nikel Senior Contributor ©

Lifestyle

Travel and lifestyle in Europe with a focus on Norway & Scandinavia.



Askøy island municipality in Norway GETTY

Doctors are investigating the deaths of two people in Askøy near Bergen, Norway, following the contamination of the local water supply. Approximately 2,000 residents of the island municipality have suffered from sickness in the last week, according to the local authority, with symptoms including diarrhea, fever

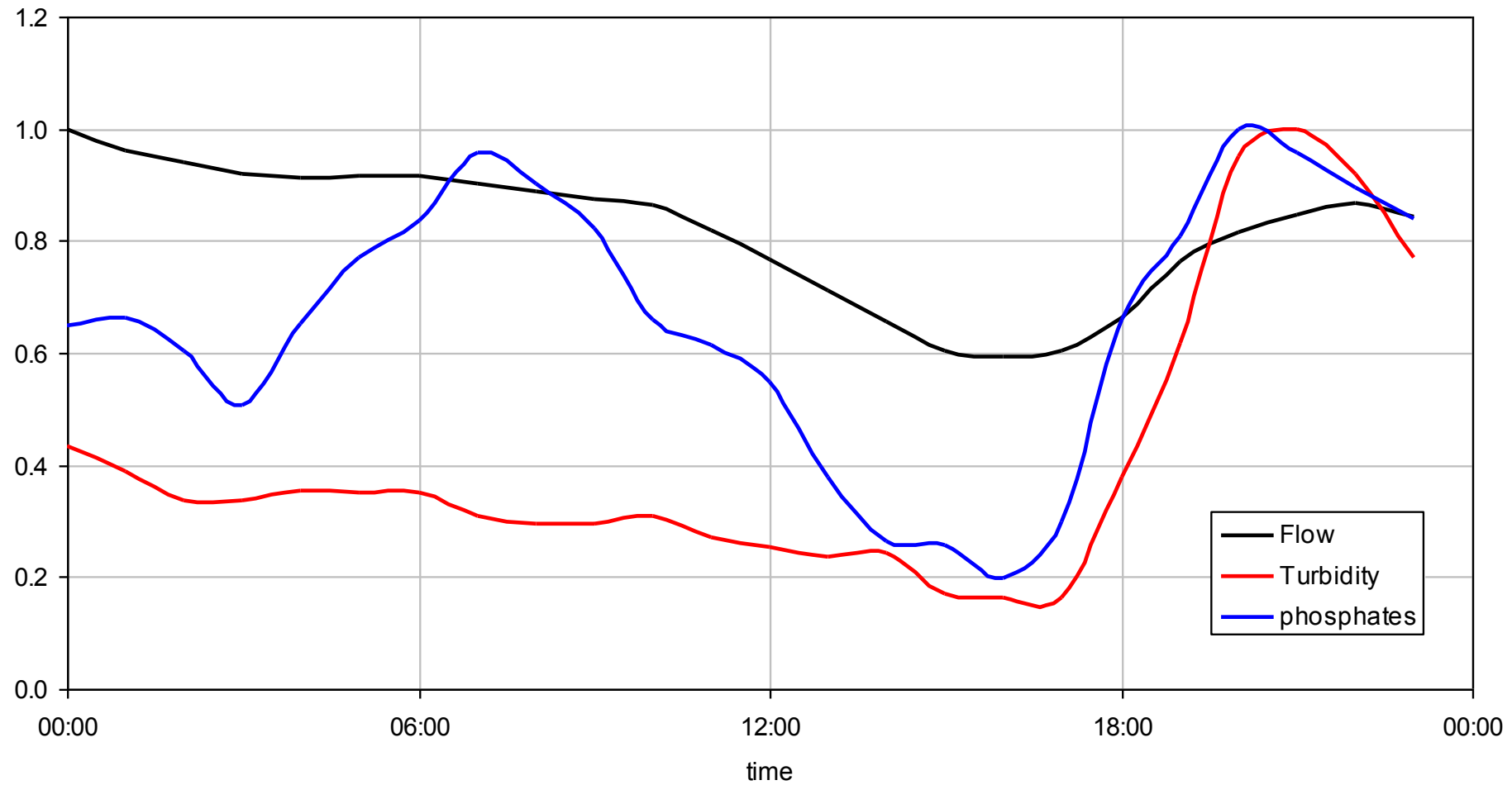
62 municipalities in Norway asked to boil water before drinking: report

Source: Xinhua | 2019-06-17 22:50:05 | Editor: yan

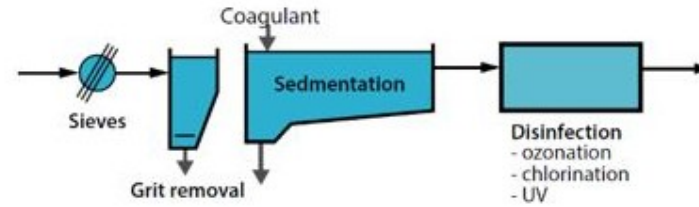


OSLO, June 17 (Xinhua) -- Since 2018, residents of at least 62 municipalities in Norway have been asked to boil water before drinking, the newspaper Aftenposten reported Monday.

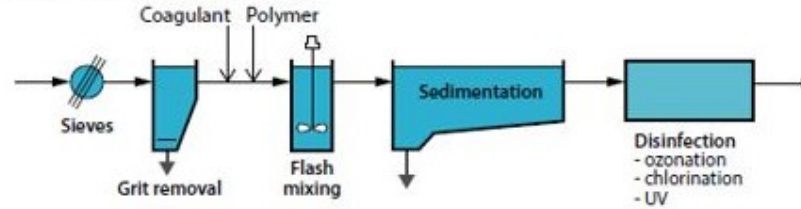
Изменение качества сточных вод в течение дня



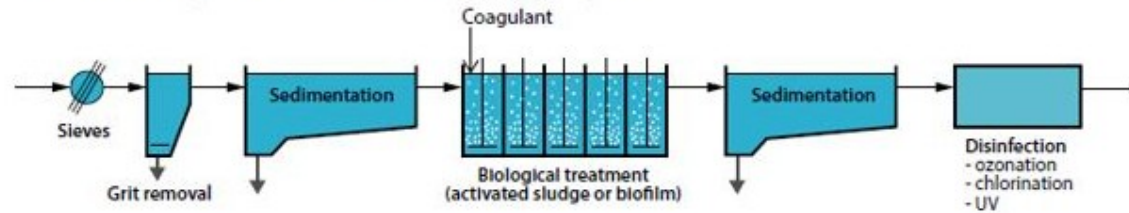
Chemical treatment-CEPT



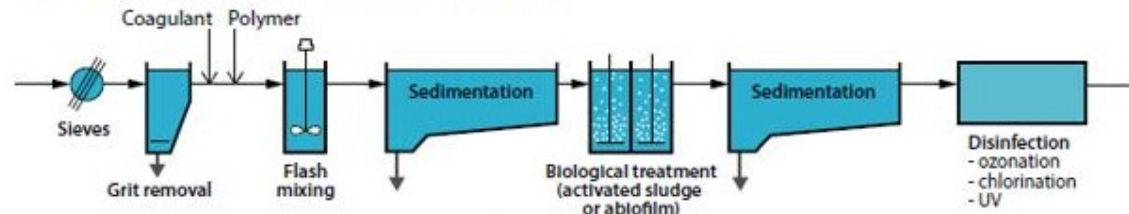
Chemical treatment



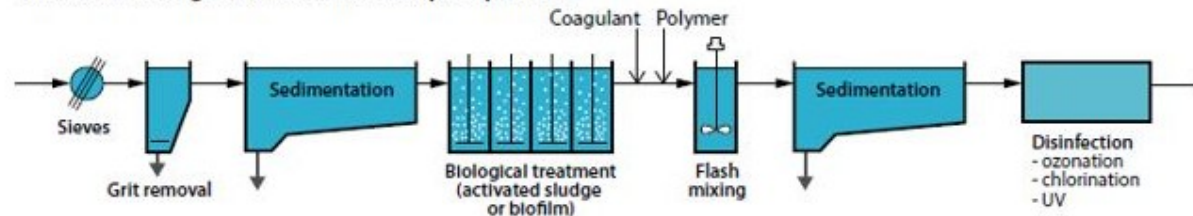
Chemical-Biological treatment. Simultaneous precipitation



Chemical-Biological treatment. Pre-precipitation



Chemical-Biological treatment. Post-precipitation



09:00-09:15	Необходимость онлайн-мониторинга	Harsha
09:15-09:30	Отбор проб воды: методы, возможные ошибки, оборудование	Harsha
09:30-09:55	Автоанализаторы: Анализ закачки потока / анализ последовательной закачки	Zakhar
10:00-10:30	Автоанализаторы: Микроанализаторы, анализатор "лаборатория на кристалле"	Harsha
10:30-10:50	Физические датчики реального времени: УФ-видимое поглощение концепции	Harsha
10:50-11:10	Физические датчики реального времени: Ионоселективные электроды	Zakhar
11:10-11:20	Coffee	
11:20-11:30	Виртуальные сенсоры (софт сенсоры, параметры прокси	Harsha
11:30-11:45	Практические задачи и потенциал (Harsha)	Harsha
11:45-12:00	Тенденции и технологические разработки (Zakhar)	Zakhar

Отбор проб



Тип проб

Проба:

- Сразу отбирается весь объем пробы.

Смешанные пробы

- Проба, состоящая из нескольких случайных проб, взятых за более длительный период времени, часто в течение дня. В таком случае тест называется 24-часовым тестом или 24-часовым смешанным тестом. Также можно использовать другие временные интервалы.

Пропорциональный тест

- Одна смешанная проба, состоящая из равных проб, взятых с постоянным интервалом времени в течение более длительного периода, например, проба каждые пять минут.

- Samples:

- The entire sample volume is taken out at once.

- Mixed samples

- A sample consisting of several random samples taken over a longer period of time, often over a day. The test is then called a 24-hour test or 24-hour mixed test.. Other time intervals can also be used.

Количественная пропорциональная проба

- Одна смешанная проба, состоящая из случайных проб, где количество взятой пробы находится в определенном соотношении с количеством воды, которая проходит в любой момент времени через место отбора проб.

- Time-proportional test

- One mixed sample which consists of equal samples taken at a constant time interval over a longer period, e.g. a sample every five minutes.

- Quantity proportional sample

- One mixed sample consisting of random samples where the amount of sample taken is in a certain ratio to the amount of water that passes at any given time the sampling site.

- Отобрать пробу?

- Grab sample?

Пробоотборники



Переносные пробоотборники



Настенные пробоотборники



Неопределенность результата анализа

Всегда есть некоторая неопределенность, связанная с аналитическим ответом. Неопределенность можно разделить на два основных компонента:

- Неопределенность, связанная с отбором проб
- Неопределенность, связанная с химическим анализом

Вклад в неопределенность от отбора проб часто значительно превышает вклад от неопределенности от химического анализа.

Источники ошибки при выборке



Систематические ошибки

Различный состав воды (частицы разного состава и формы; слишком плохое перемешивание в точке отбора пробы)

Неправильная стратегия отбора (пропорционально времени отбора проб вместо пропорционального объема воды)

Случайные ошибки

Отбор проб осуществляется разными людьми по-разному.

Функции оборудования для отбора проб варьируются (иногда пробоотборник собирает крупные частицы, иногда нет)

Время от времени пробы обрабатываются по-разному.

Неопределенность результата анализа

- Первичный отбор проб (отбор суточной пробы из сточных вод):
 - Изменение состава (сточных вод) воды (распределение частиц разной плотности, формы и размера)
 - Условия потока в точке отбора проб (степень расслоения сточных вод)
 - Функция оборудования для отбора проб (будут ли в пробе исключены частицы заданной плотности, формы и размера?)
- Вторичный отбор проб
 - Слишком слабое перемешивание / встряхивание образца перед взятием образца меньшего объема
- Влияние образца при транспортировке и хранении
 - Загрязнение образца материалом в упаковке образца
 - Влияние факторов окружающей среды (температуры и света)

Источники ошибок при обработке проб

- Использование оборудования, влияющего на пробу
- Использование пробки / контейнера, влияющего на пробу
- Неправильная маркировка пробы
- Неверный консервант / количество / или отсутствие консерванта
- Без охлаждения / замораживания пробы
- Отбор проб для анализа из банки смешанной пробы
- Степень розлива в бутылки

Бутылки для проб



Чистота бутылок для отбора проб



Объем пробы

- Объем пробы должен быть достаточно большим, чтобы можно было проводить необходимые тесты и анализы. Если концентрации низкие, проба должна быть сконцентрирована перед анализом, и для этого требуются большие объемы пробы (см. Норвежский стандарт для соответствующих компонентов).

Хранение (консервация) проб

- **Пробы должны быть проанализированы как можно скорее.**
- **Когда это нецелесообразно, следует сохранить в соответствии с положениями, которые зависят от параметров.**

09:00-09:15	Необходимость онлайн-мониторинга	Harsha
09:15-09:30	Отбор проб воды: методы, возможные ошибки, оборудование	Harsha
09:30-09:55	Автоанализаторы: Анализ закачки потока / анализ последовательной закачки	Zakhar
10:00-10:30	Автоанализаторы: Микроанализаторы, анализатор "лаборатория на кристалле"	Harsha
10:30-10:50	Физические датчики реального времени: УФ-видимое поглощение концепции	Harsha
10:50-11:10	Физические датчики реального времени: Ионоселективные электроды	Zakhar
11:10-11:20	Coffee	
11:20-11:30	Виртуальные сенсоры (софт сенсоры, параметры прокси	Harsha
11:30-11:45	Практические задачи и потенциал (Harsha)	Harsha
11:45-12:00	Тенденции и технологические разработки (Zakhar)	Zakhar

09:00-09:15	Необходимость онлайн-мониторинга	Harsha
09:15-09:30	Отбор проб воды: методы, возможные ошибки, оборудование	Harsha
09:30-09:55	Автоанализаторы: Анализ закачки потока / анализ последовательной закачки	Zakhar
10:00-10:30	Автоанализаторы: Микроанализаторы, анализатор "лаборатория на кристалле"	Harsha
10:30-10:50	Физические датчики реального времени: УФ-видимое поглощение концепции	Harsha
10:50-11:10	Физические датчики реального времени: Ионоселективные электроды	Zakhar
11:10-11:20	Coffee	
11:20-11:30	Виртуальные сенсоры (софт сенсоры, параметры прокси)	Harsha
11:30-11:45	Практические задачи и потенциал (Harsha)	Harsha
11:45-12:00	Тенденции и технологические разработки (Zakhar)	Zakhar

Тип измерений в реальном времени

С химикатами

- * Автоматический лабораторный анализ (анализ впрыска потока (FIA) и впрыск последовательного потока (SIA))

Датчики «без» химикатов

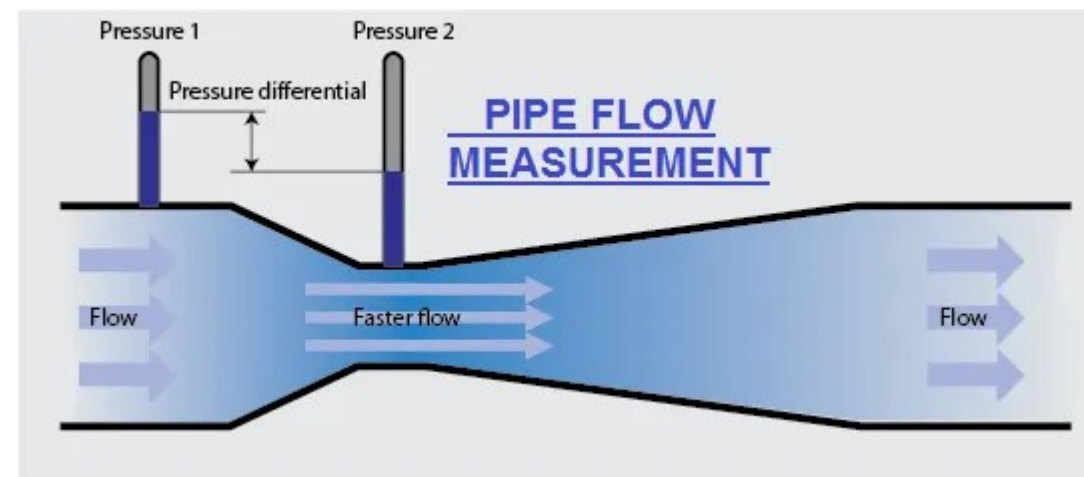
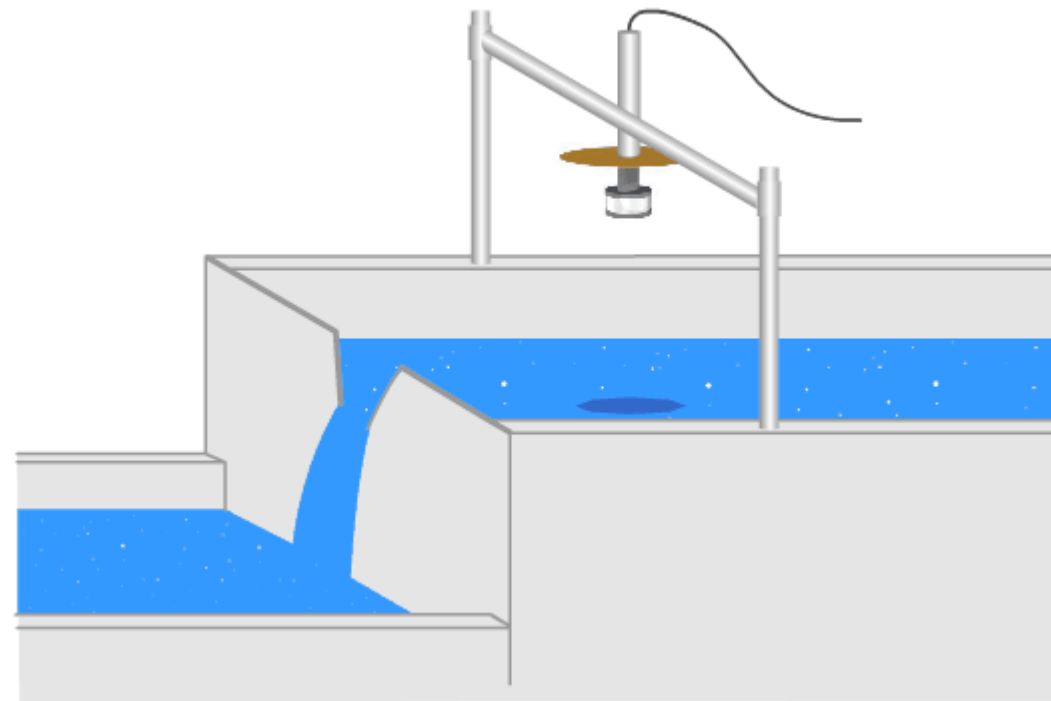
- * Ионоселективные электроды
- * Оптический, ИК
- * Фотометрический
 - * Калориметрический
 - * Поглощение УФ (цвет, DO)
 - * Поглощение в УФ-видимой области (ХПК, ТОС, БПК)

Виртуальные датчики (мягкие датчики)

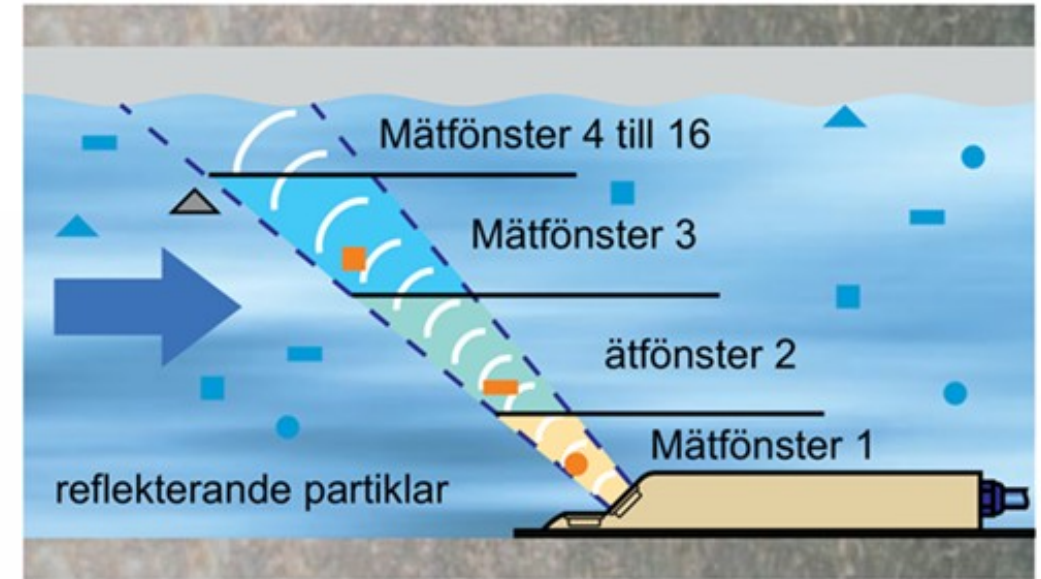
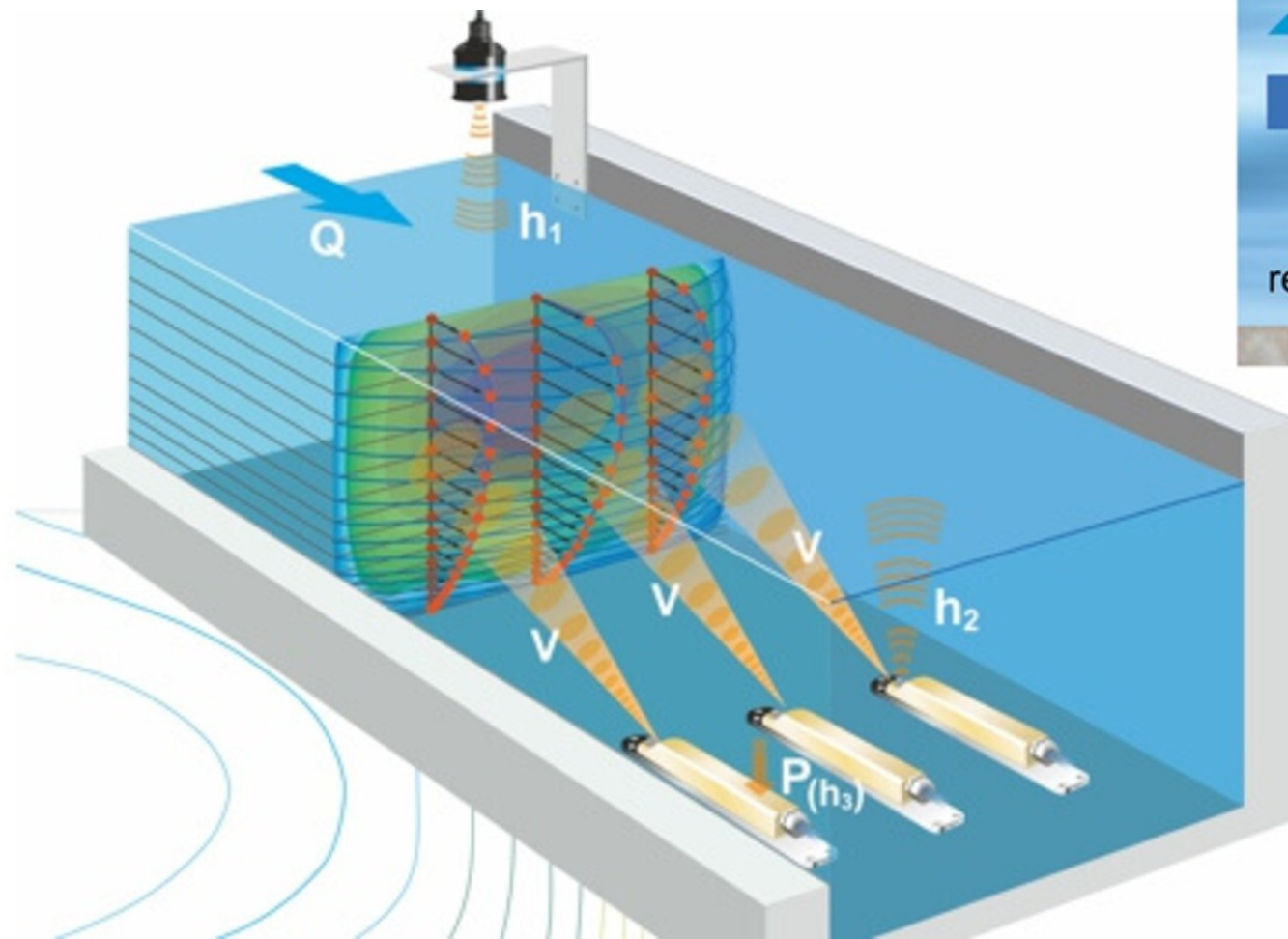
Экспресс-тесты в кюветах



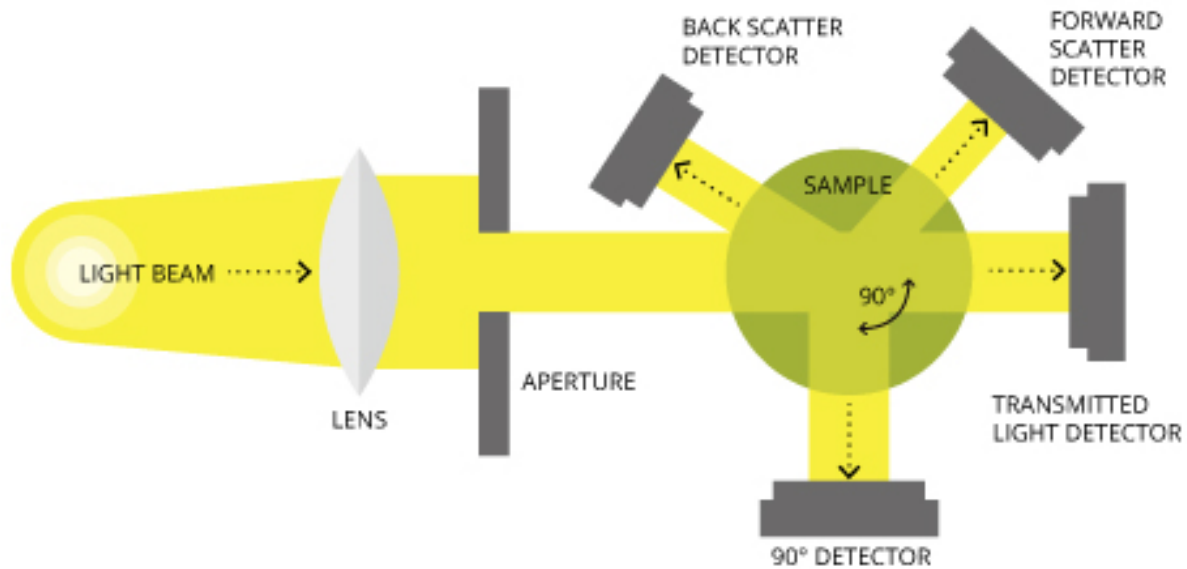
Измерения расхода



Измерение расхода в трубах

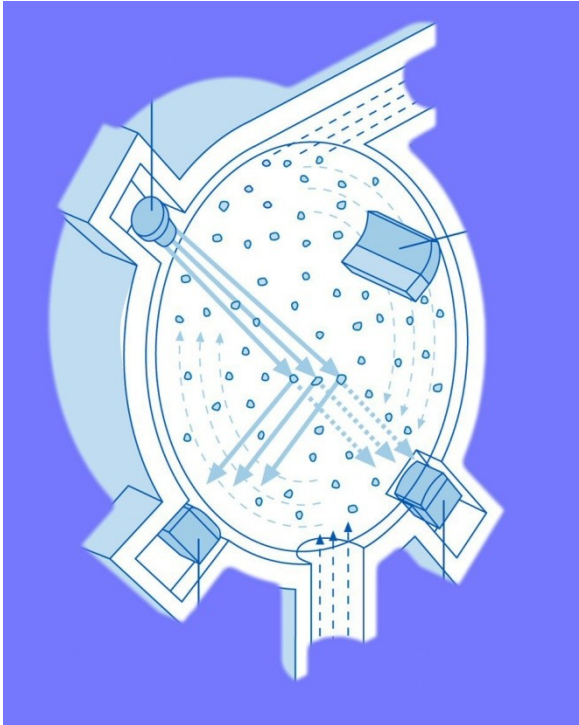


Измерители мутности для водоснабжения



- Готовый откалиброванный
- Световой диод обеспечивает стабильные измерения без необходимости калибровки
- Поставляется с автоматической очисткой или без нее

Система автоматической очистки



- Интервалы технического обслуживания могут быть значительно увеличены при установке системы очистки, у нас есть клиенты, которые воздерживаются в течение 1 года...
- Механический очиститель окон обеспечивает очистку линз, источника света и всех поверхностей в измерительной камере.

Измерение мутности на очистных сооружениях



Система очистки датчиков мутности



- Механический очиститель окон, обеспечивающий более длительный срок службы
- Это изображение демонстрирует эффективность описанного выше метода.

Ультразвуковая чистка

Without ultrasound cleaning system

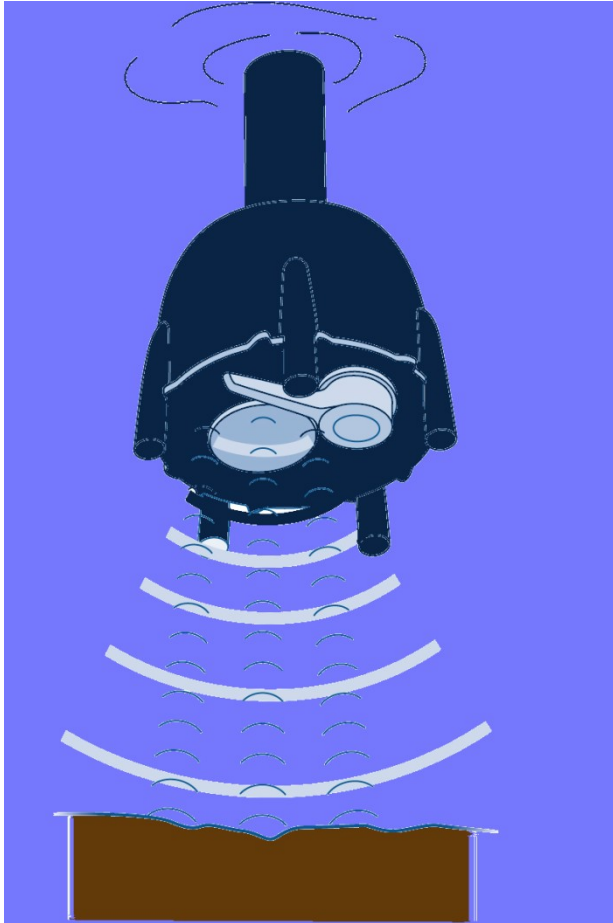


With ultrasound cleaning system



Suspended Solids Sensor ViSolid®

Измерение уровня осадка



- Без контакта: временные измерения с использованием ультразвуковых сигналов
- Универсальный: применим в областях от очень низких до очень высоких значений содержания сухих веществ
- Глубина резервуара до 12 метров: также подходит для использования в реакторах SBR (последовательные реакторы периодического действия) и специального промышленного применения
- Низкие затраты на обслуживание: оптимизированный автоматический очиститель снижает потребность в техническом обслуживании

Растворенный кислород



- Оптическая система
- Не требует калибровки
- Нет традиционной мембраны или электролита, требующих замены / зарядки
- «Крышка» датчика обычно меняется один раз в год

Универсальные передатчики



- До 8 входов / выходов на устройство, несколько устройств подключения к сети

Измерения нитратов



- Датчик из кислотостойкой стали, рассчитанный на погружение
- Частота измерения партии может быть уменьшена до 1 измерения в минуту.
- Очиститель окон поддерживает чистоту точек измерения датчика, что делает продукт практически не требующим обслуживания.
- Проточные системы
- Датчик должен подключаться к универсальному преобразователю семейства SC

Аммоний / нитрат, ионные селективные электроды



Типичный срок службы датчика - 12 месяцев.

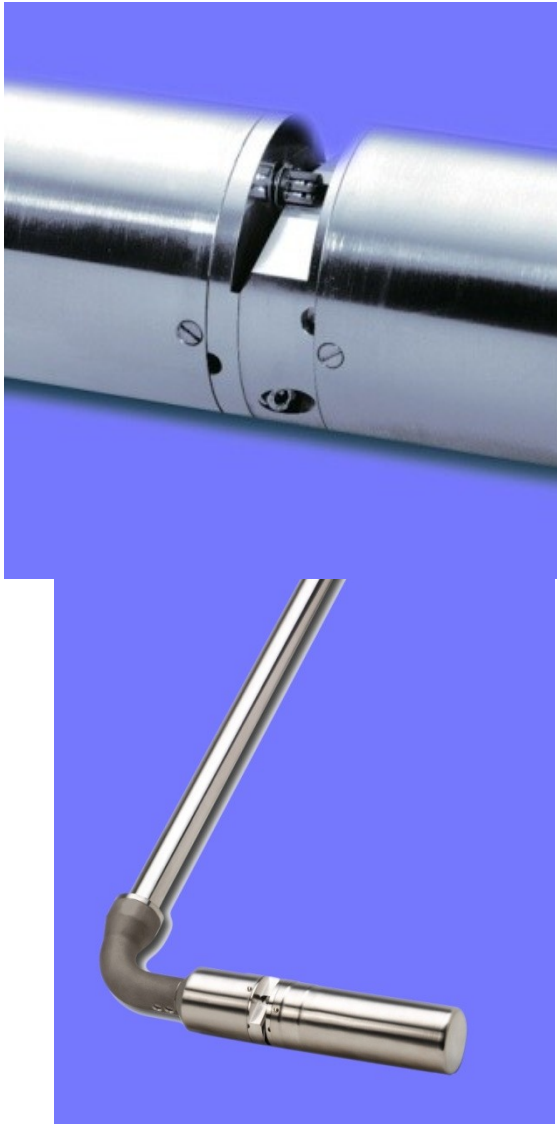
Диапазон измерений :

0 - 1000 mg/l NH₄-N

0 - 1000 mg/l NO₃-N



УФ поглощение



- УФ-абсорбционный прибор может выполнять различные измерения отношения органических веществ при 254nm
- TOC
- COD
- Цвет
- SUM параметр
- Кривые соотношения для соответствующих параметров должны быть получены с помощью лабораторных измерений.

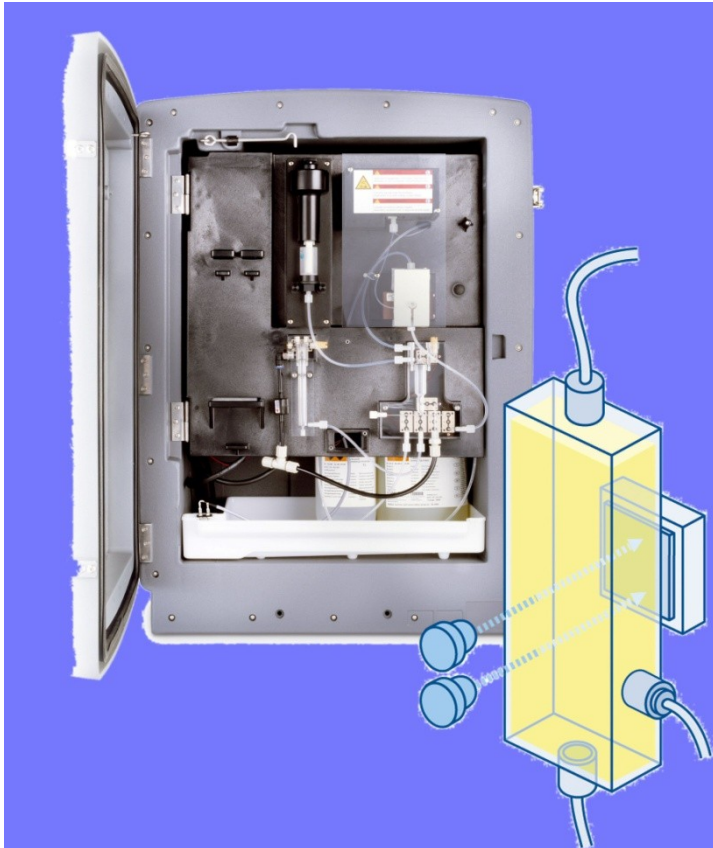
Подготовка проб



- Блоки фильтрации для проб, используемых, например, датчиками ортофосфата и аммония.
- Постоянно очищается воздухом



Измерение фосфатов



- Phosphaх SC измеряет ортофосфаты с помощью фотометрии, быстрые и достоверные результаты



Микробиологическое качество



Colifast ALARM

Colifast ALARM™ is an online instrument for detection of indicator bacteria in drinking water by using the patented Colifast technology. 100 mL water samples are automatically collected at programmed intervals and analysed for total coliforms, thermotolerant coliforms or *E. coli*. The system can detect down to 1 cfu/100 mL, and results are obtained within 6–14/15 hours.

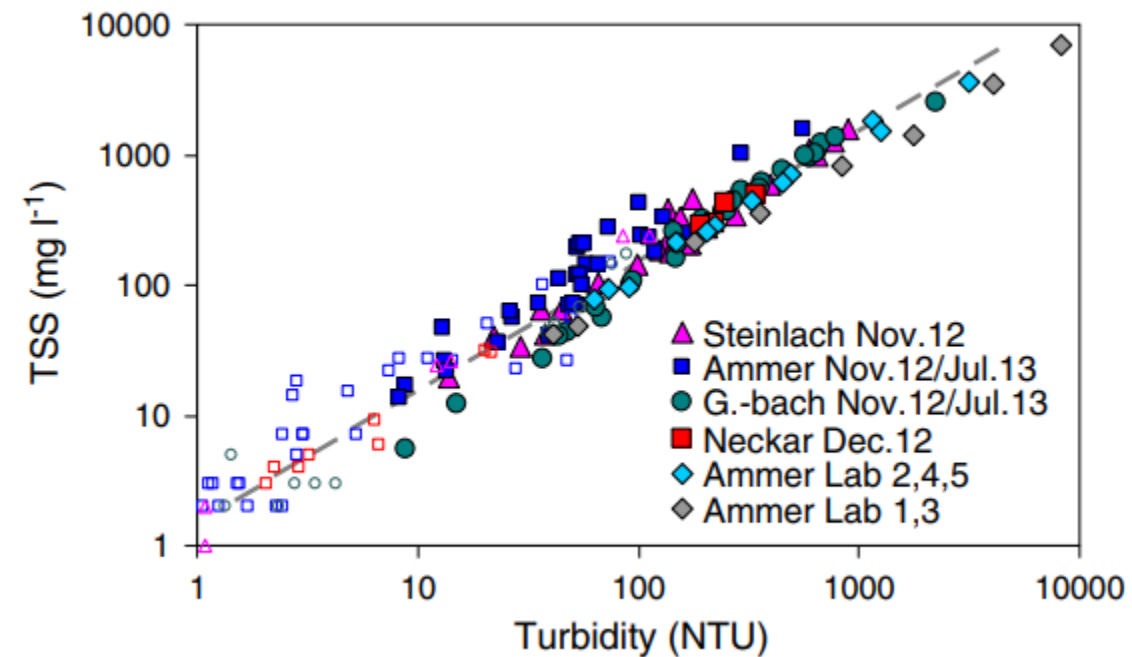
09:00-09:15	Необходимость онлайн-мониторинга	Harsha
09:15-09:30	Отбор проб воды: методы, возможные ошибки, оборудование	Harsha
09:30-09:55	Автоанализаторы: Анализ закачки потока / анализ последовательной закачки	Zakhar
10:00-10:30	Автоанализаторы: Микроанализаторы, анализатор "лаборатория на кристалле"	Harsha
10:30-10:50	Физические датчики реального времени: УФ-видимое поглощение концепции	Harsha
10:50-11:10	Физические датчики реального времени: Ионоселективные электроды	Zakhar
11:10-11:20	Coffee	
11:20-11:30	Виртуальные сенсоры (софт сенсоры, параметры прокси)	Harsha
11:30-11:45	Практические задачи и потенциал (Harsha)	Harsha
11:45-12:00	Тенденции и технологические разработки (Zakhar)	Zakhar

09:00-09:15	Необходимость онлайн-мониторинга	Harsha
09:15-09:30	Отбор проб воды: методы, возможные ошибки, оборудование	Harsha
09:30-09:55	Автоанализаторы: Анализ закачки потока / анализ последовательной закачки	Zakhar
10:00-10:30	Автоанализаторы: Микроанализаторы, анализатор "лаборатория на кристалле"	Harsha
10:30-10:50	Физические датчики реального времени: УФ-видимое поглощение концепции	Harsha
10:50-11:10	Физические датчики реального времени: Ионоселективные электроды	Zakhar
11:10-11:20	Coffee	
11:20-11:30	Виртуальные сенсоры (софт сенсоры, параметры прокси)	Harsha
11:30-11:45	Практические задачи и потенциал (Harsha)	Harsha
11:45-12:00	Тенденции и технологические разработки (Zakhar)	Zakhar

Виртуальные датчики (программные датчики)

Типичный пример: измерение SS по мутности

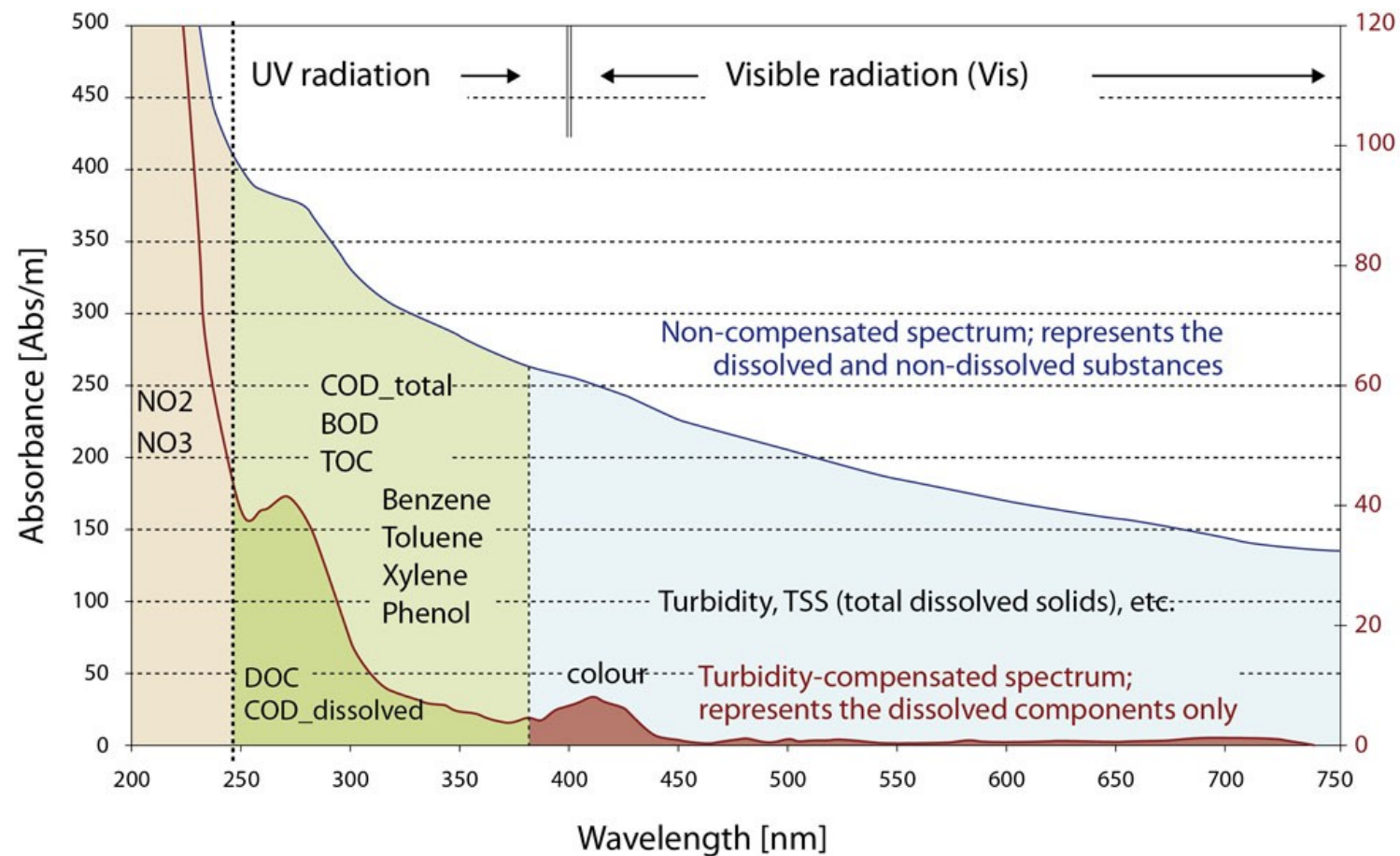
Seconds vs hours



Сканирующая спектроскопия



TOC :: Color :: UV254 :: NTU :: FNU :: COD:: Alarm ..



"Все возможно"



	Drinking Water		Environmental		Municipal Waste Water			Industrial			
	Drinking Water	Ground Water	River/Surface Water	Sea Water	Effluent Municipal	Aeration	Influent Municipal	Dairy	Paper Influent	Paper Effluent	Brewery
	D	G	R	O	E	A	I	M	P	Q	B
TSS											
TS											
Turbidity											
Color app / true											
TOC											
DOC											
BOD											
COD / CODf											
NO3-N / NO3											
Chloramine											
HS-											
O3											
CLD											
Chl-a											
BTX											
UV254 t / UV254 f											
UV436 t / UV436 f											
Single wavelength											
Temperature											
Fingerprint											
Fingerprint comp											

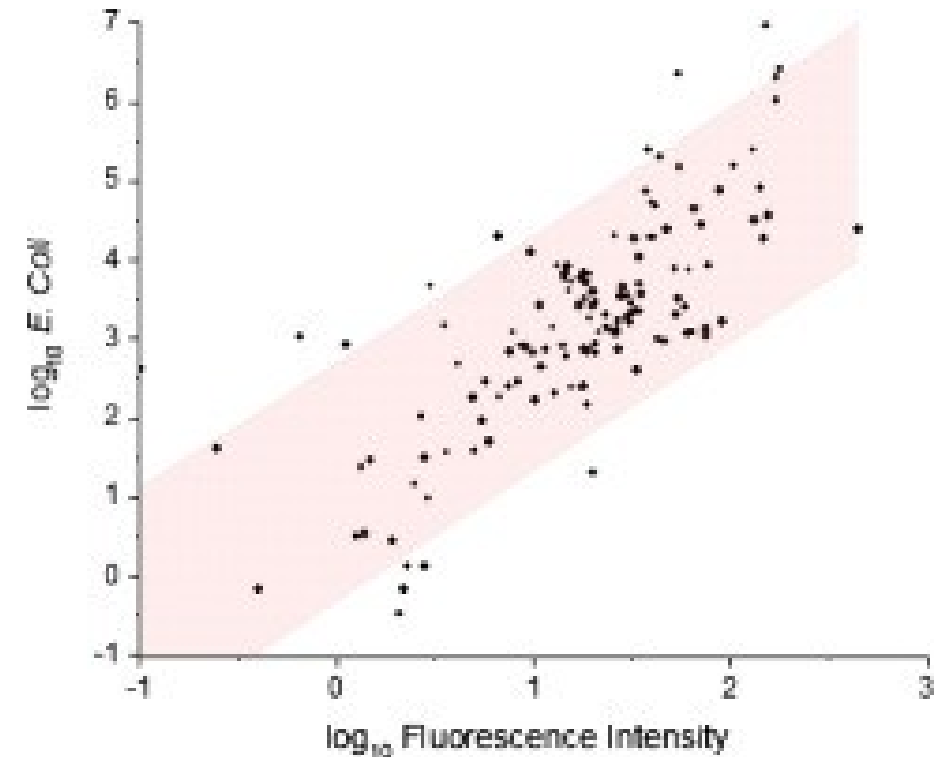
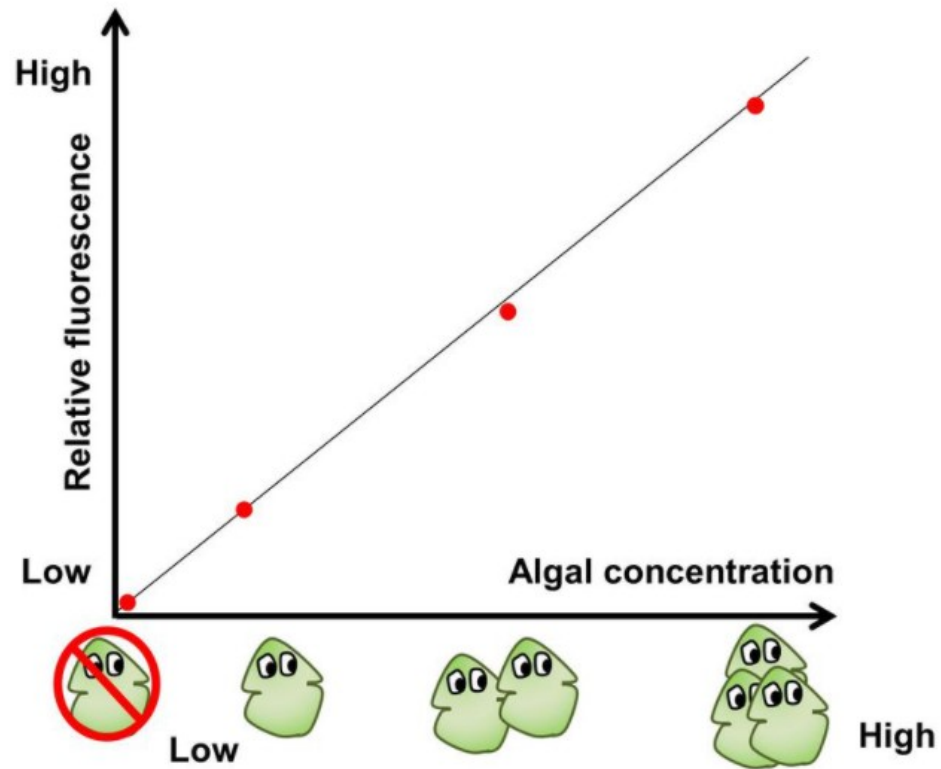
s::can



WE MAKE
LIQUIDS
TRANSPARENT.



Флуоресценция



Флуоресценция - это испускание света веществом, которое поглотило свет или другое электромагнитное излучение.

09:00-09:15	Необходимость онлайн-мониторинга	Harsha
09:15-09:30	Отбор проб воды: методы, возможные ошибки, оборудование	Harsha
09:30-09:55	Автоанализаторы: Анализ закачки потока / анализ последовательной закачки	Zakhar
10:00-10:30	Автоанализаторы: Микроанализаторы, анализатор "лаборатория на кристалле	Harsha
10:30-10:50	Физические датчики реального времени: УФ-видимое поглощение концепции	Harsha
10:50-11:10	Физические датчики реального времени: Ионоселективные электроды	Zakhar
11:10-11:20	Coffee	
11:20-11:30	Виртуальные сенсоры (софт сенсоры, параметры прокси	Harsha
11:30-11:45	Практические задачи и потенциал (Harsha)	Harsha
11:45-12:00	Тенденции и технологические разработки (Zakhar)	Zakhar

Где датчик?

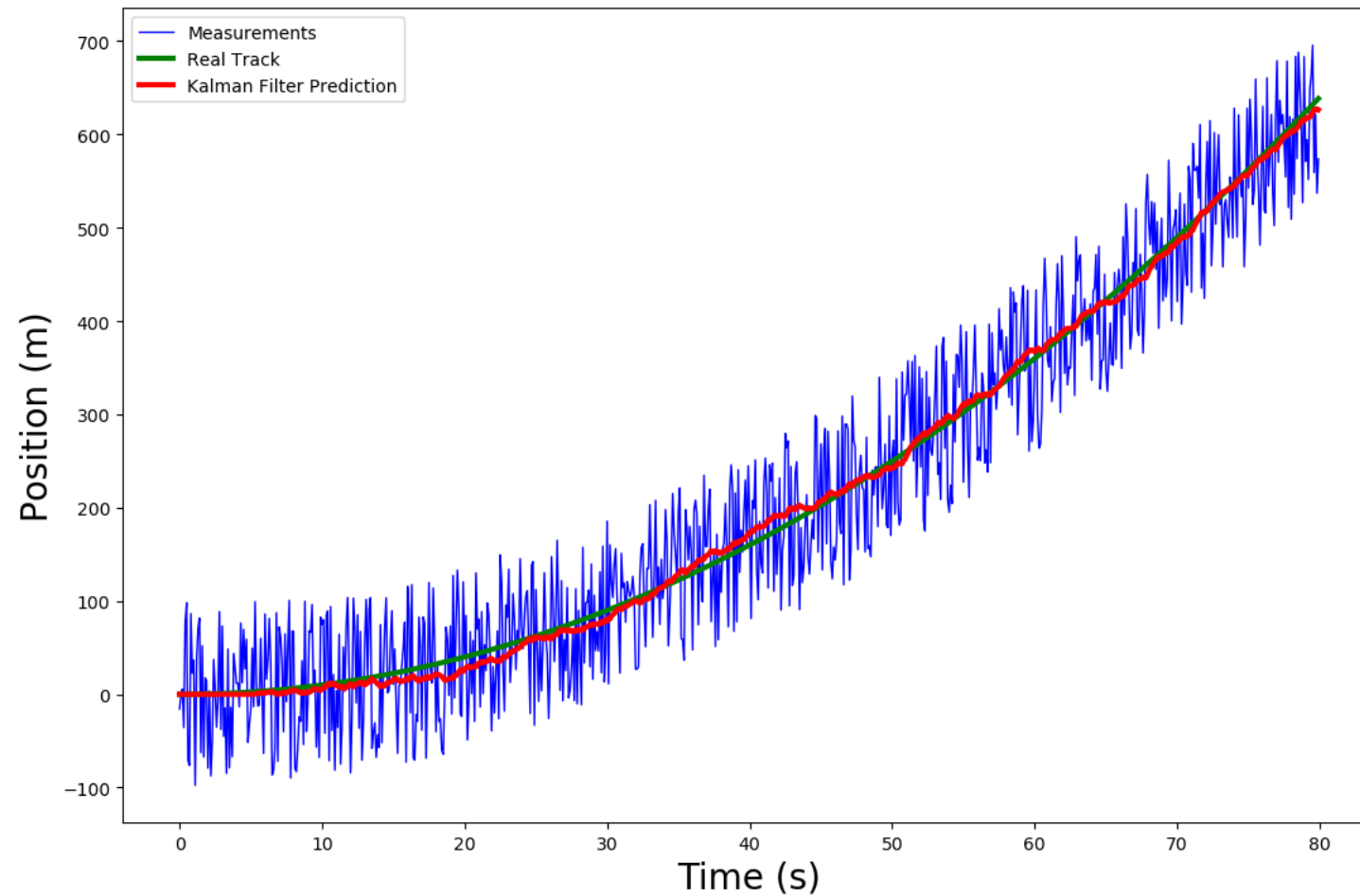


Похоже чистка датчиков важна ...

Queralt Plana, model *EAU*, Université Laval

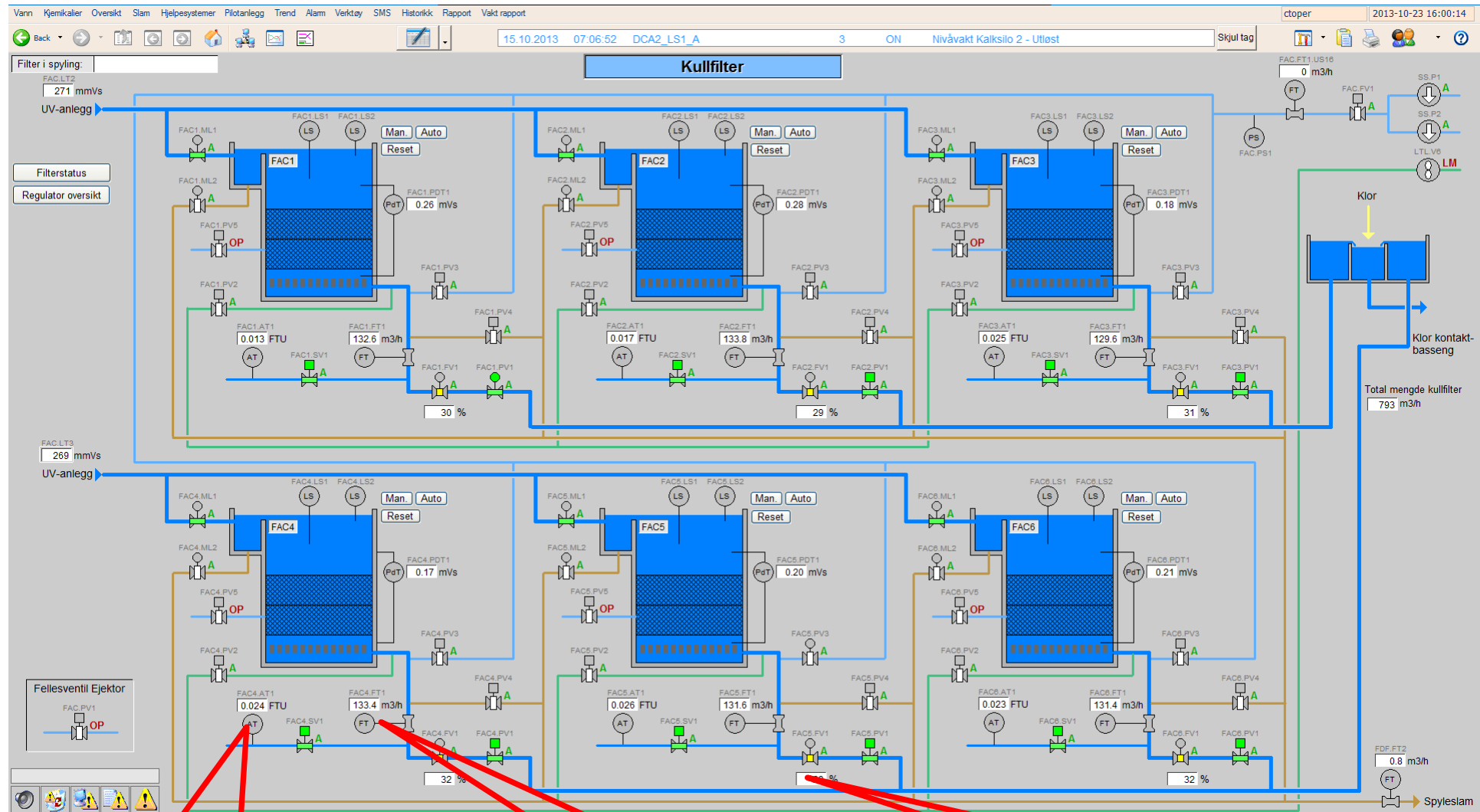
Фильтр Калмана

Example of Kalman filter for tracking a moving object in 1-D



Пример: использование онлайн-инструментов

На станции очистки питьевой воды: фильтр с активированным углем



Мутность

Поток

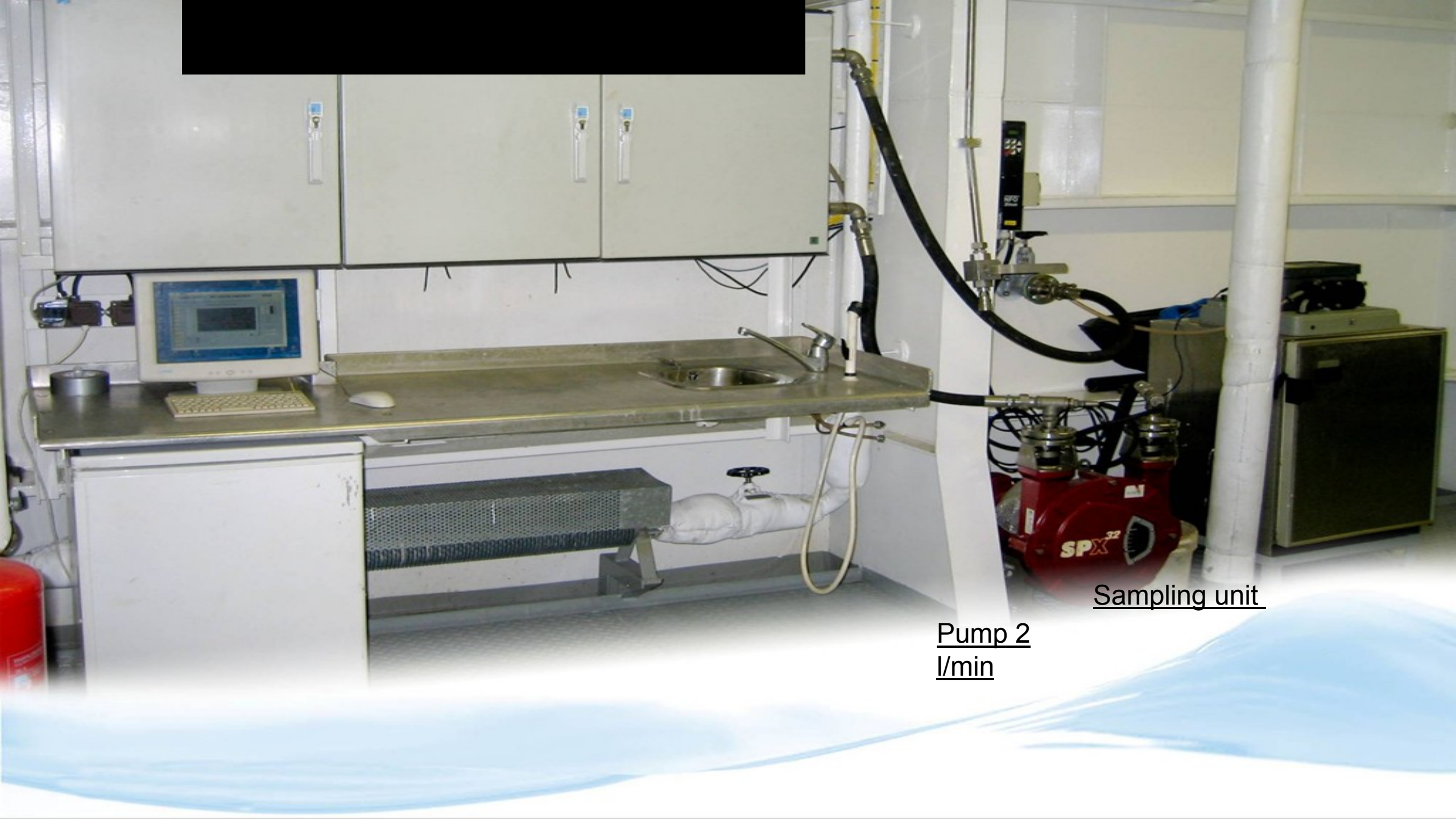
Открытие клапана

Ferrybox systems in Norwegian waters



Системы Ferrybox на Color Fantasy между Осло и Килем

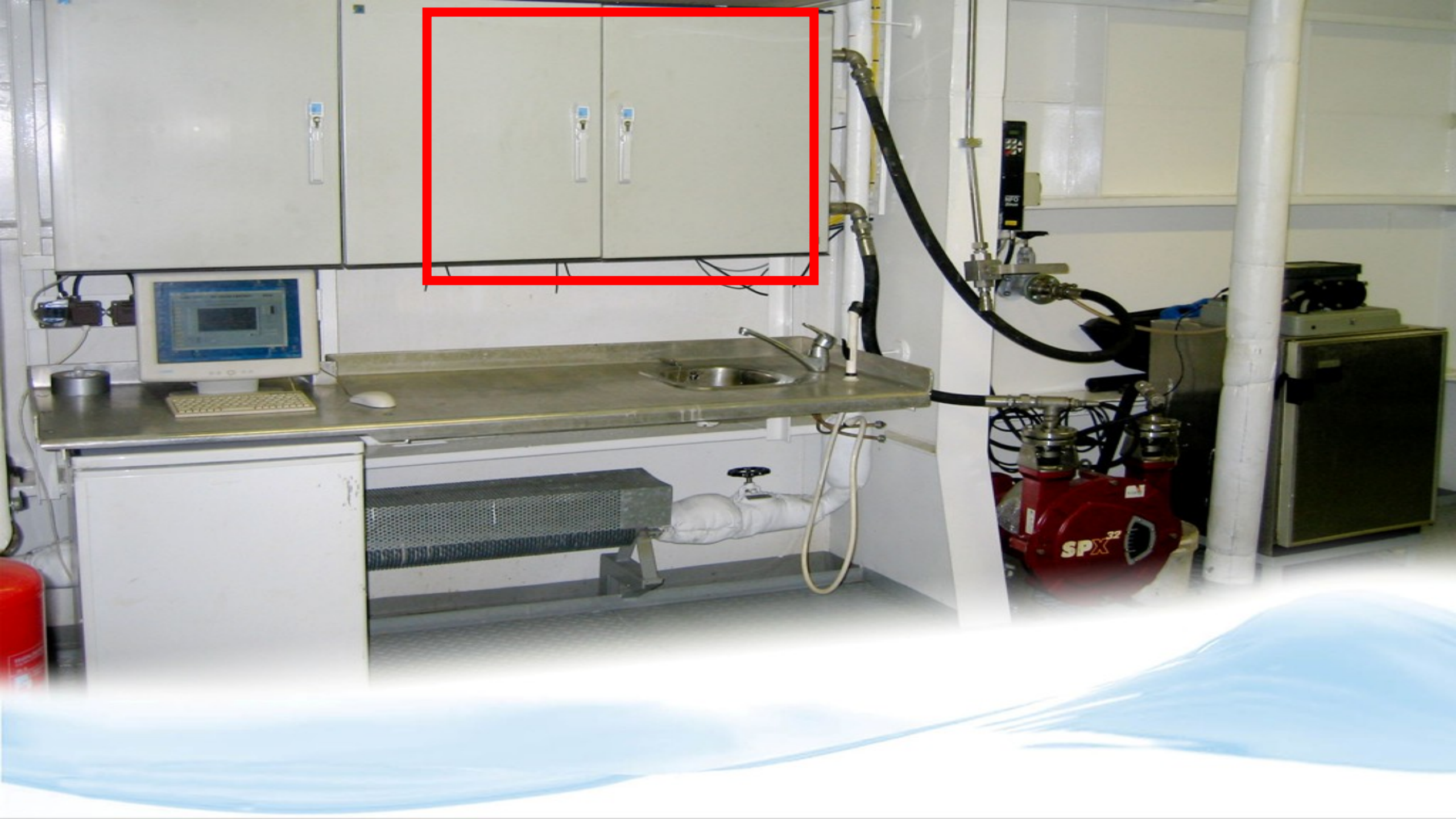


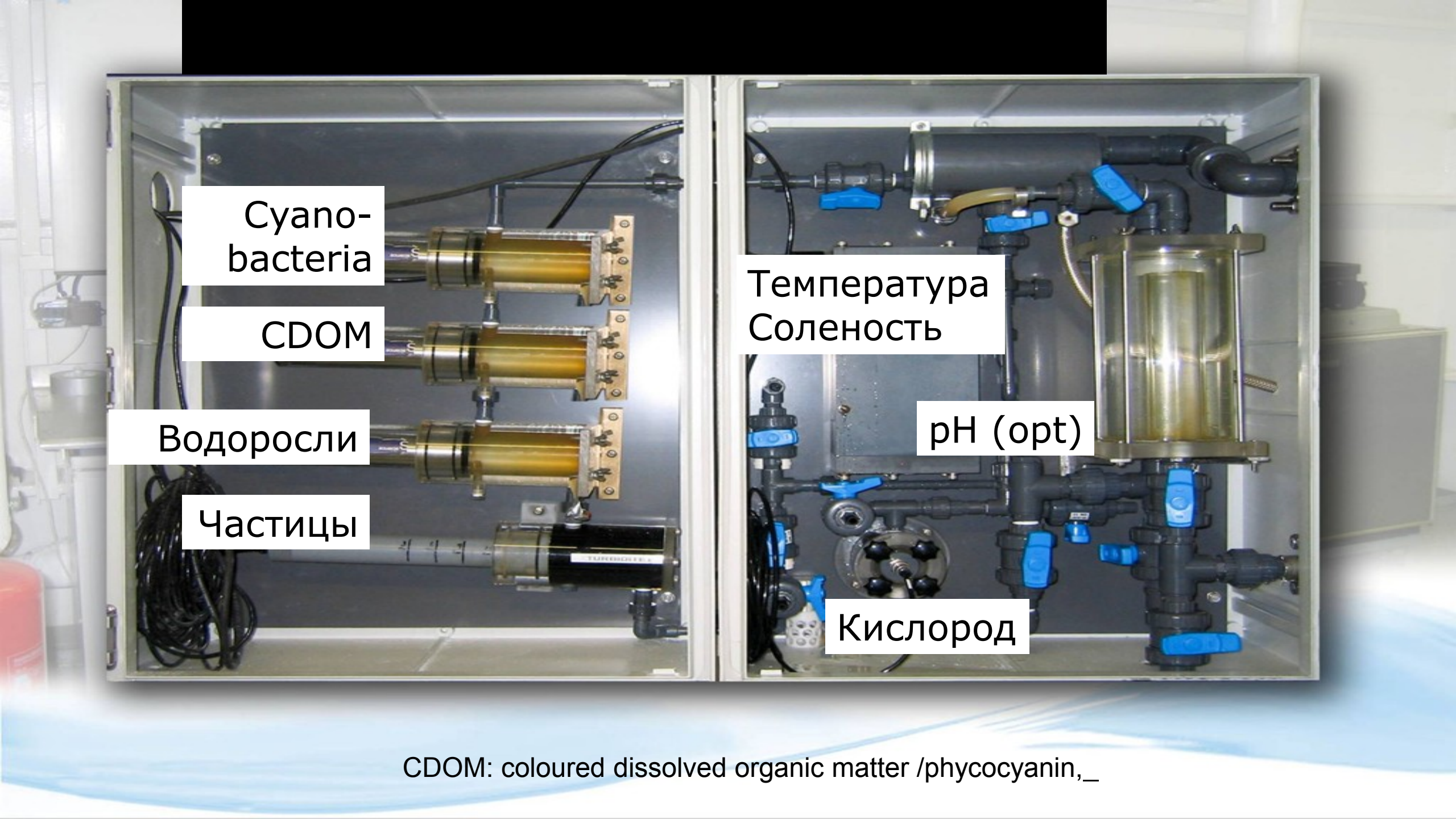


Sampling unit

Pump 2
l/min







Суано-
bacteria

CDOM

Водоросли

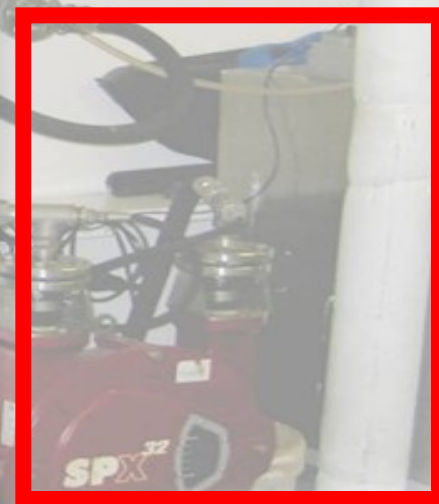
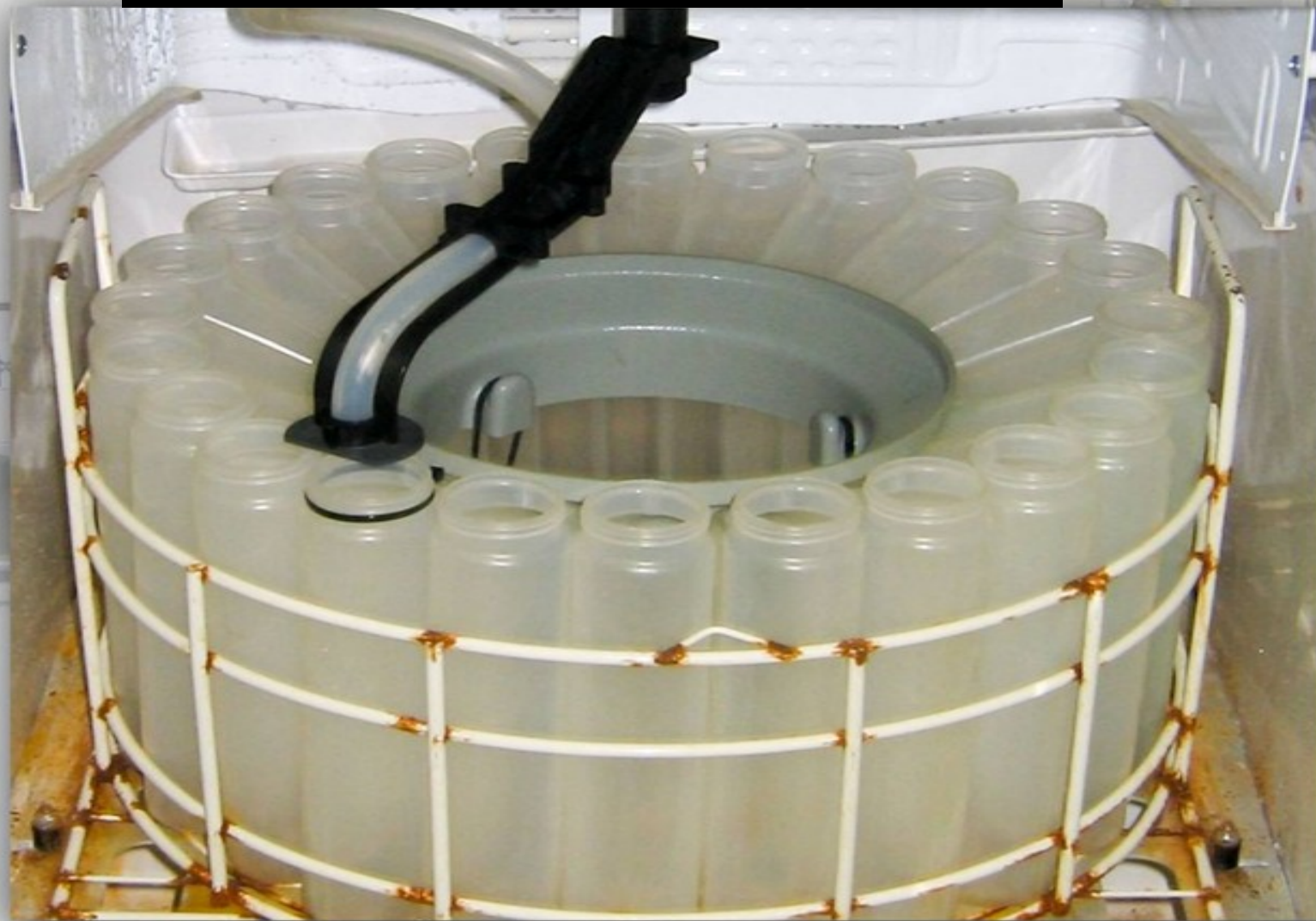
Частицы

Температура
Соленость

pH (opt)

Кислород

CDOM: coloured dissolved organic matter /phycocyanin, __



Autosample



ON

OFF

Manual Operation

Automatic Operation

Autosample



ON

OFF

Manual Operation

Automatic Operation

Activate Sampler

Take one sample

OK

Sampler operating



0

No of samples taken

Sample Table

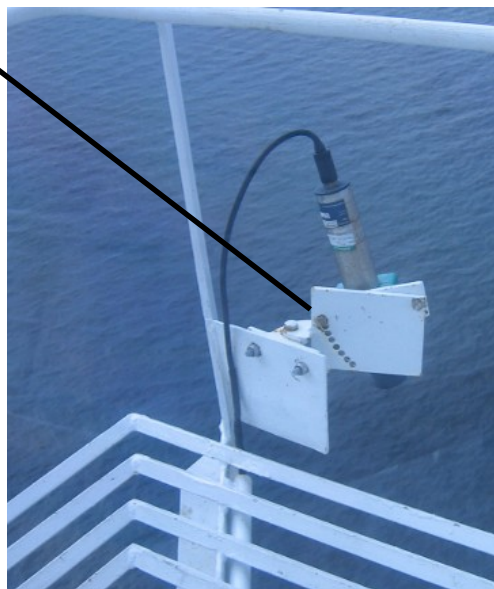
Sample Nr	Sample Boundary box			
	X1	X2	Y1	Y2
5.000	9.000	11.000	56.050	56.070
6.000	9.000	12.000	56.890	56.910
7.000	9.000	12.000	56.920	56.940
8.000	9.000	12.000	58.050	58.070

SPX³²

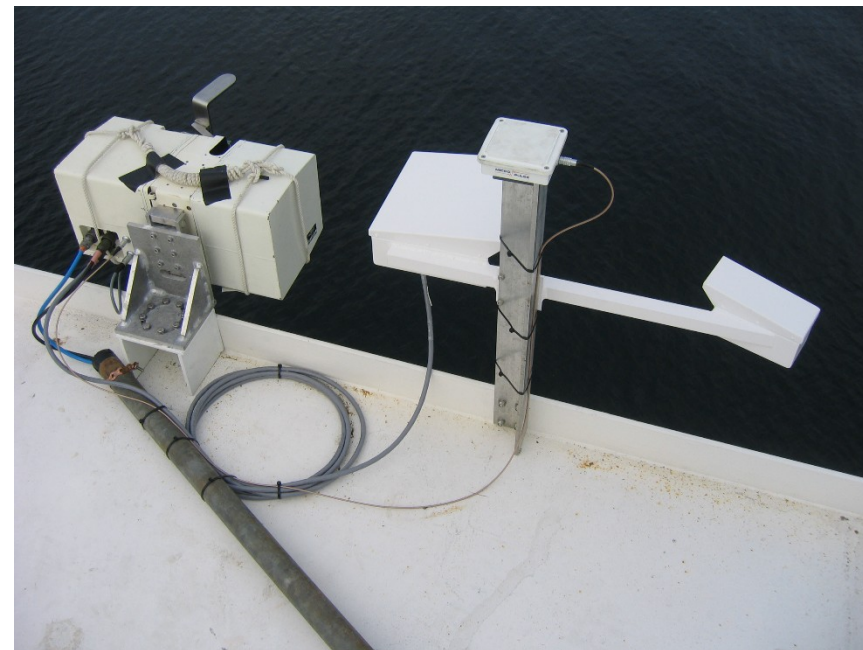


Датчики на палубе (цвет,
радиация, температура моря)

Датчики на палубе (цвет и радиация)

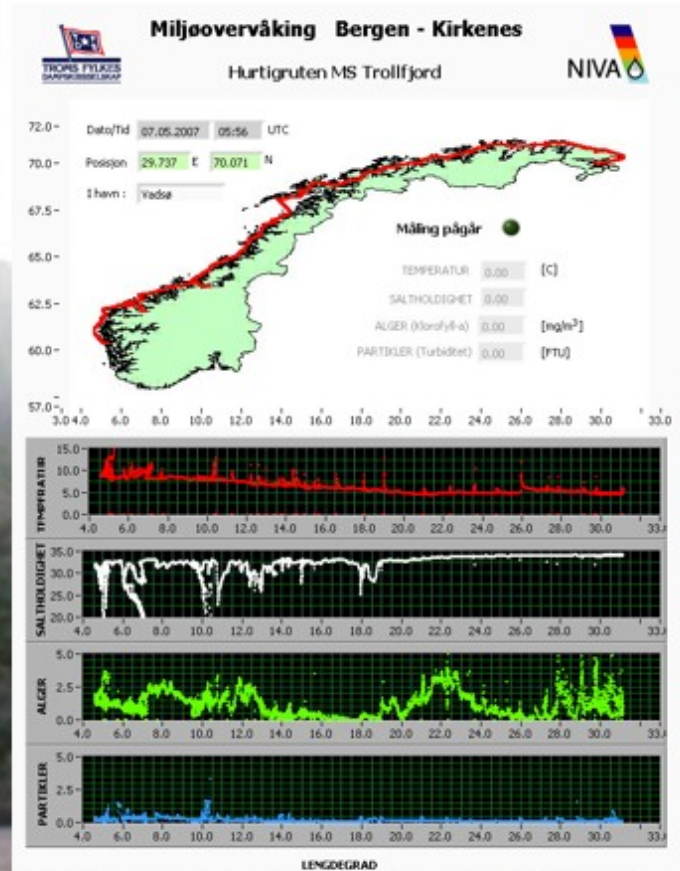


Измерение температуры

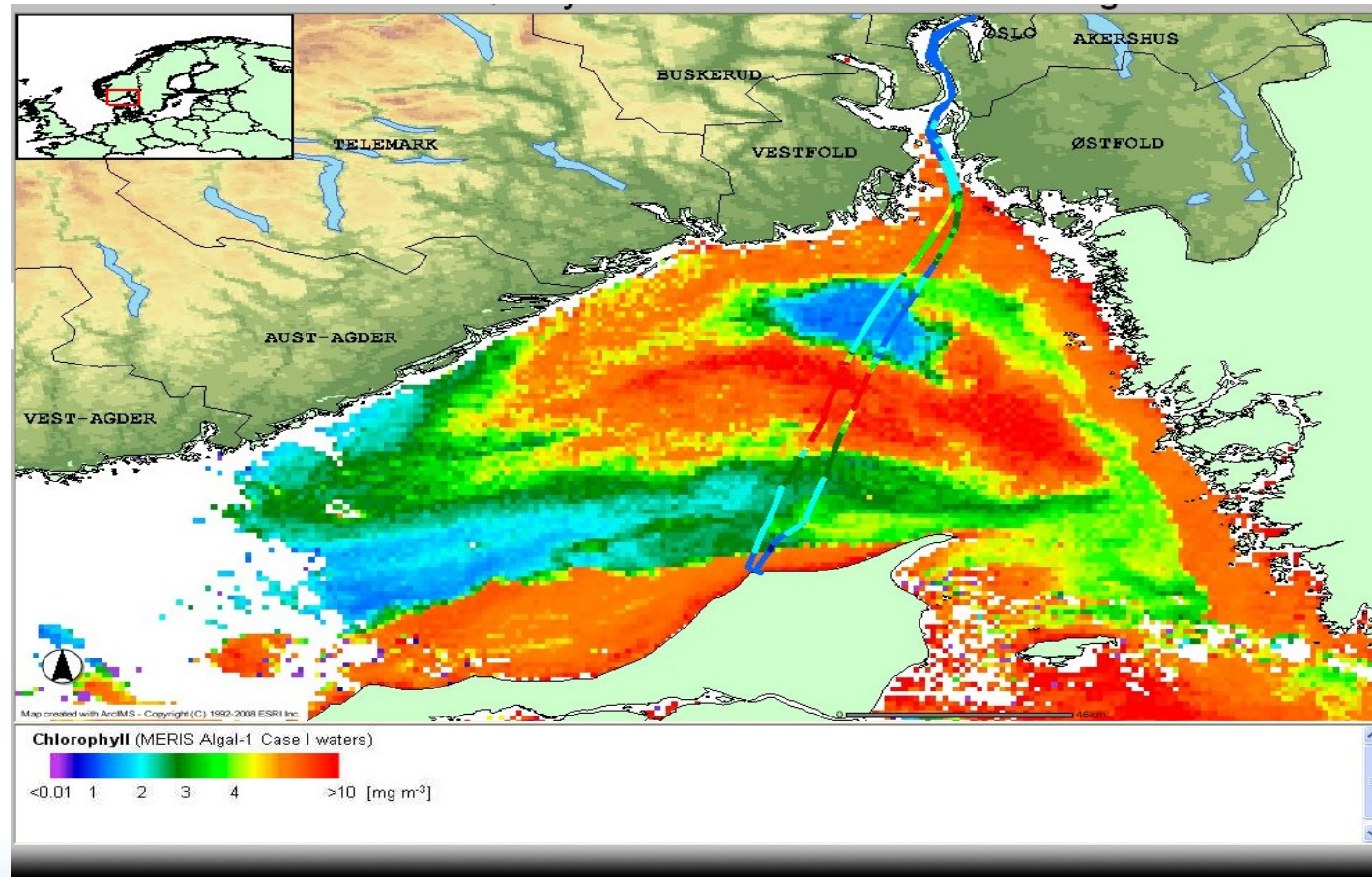


Веб-сайт с данными о кораблях

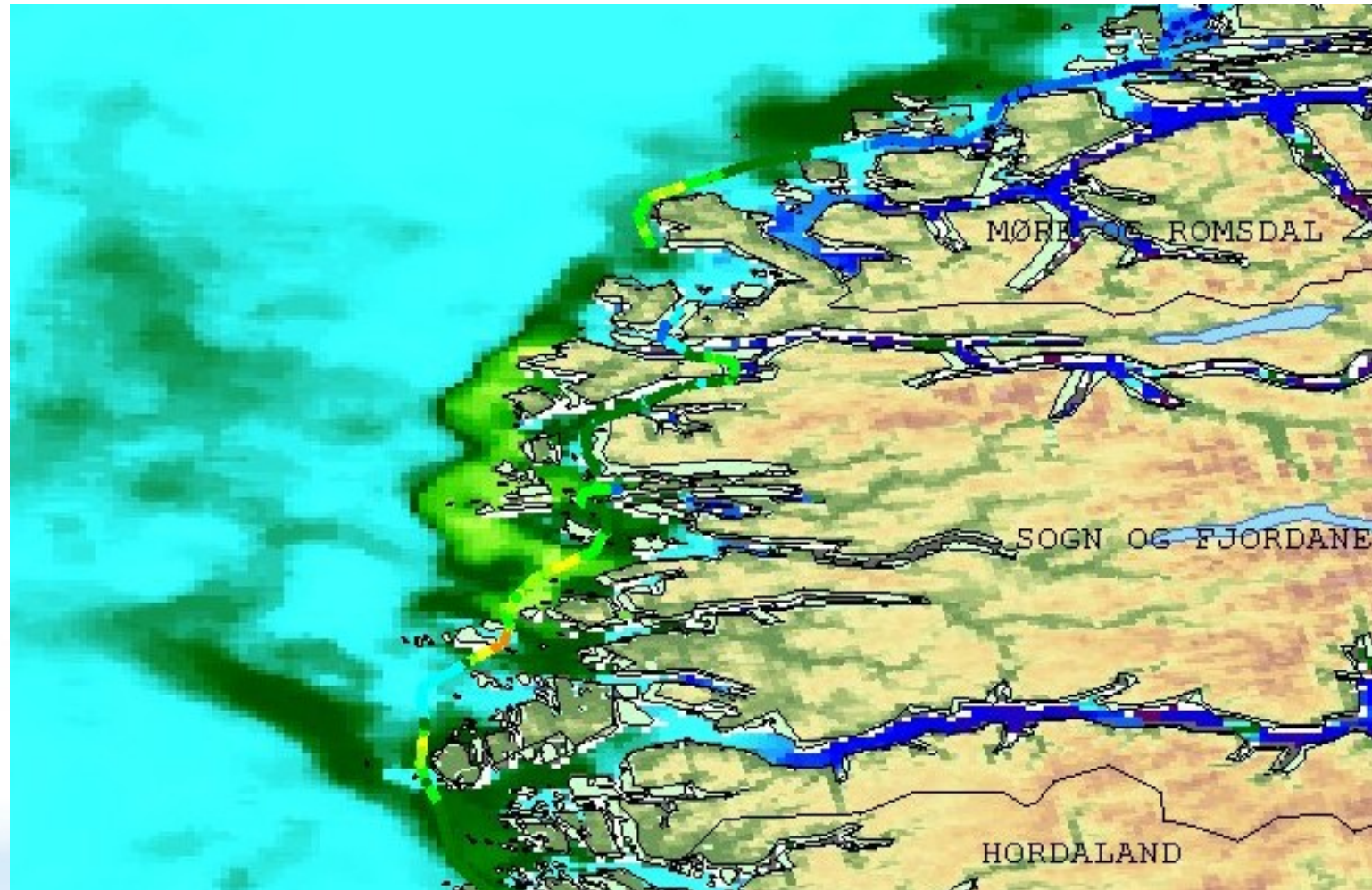
www.ferrybox.no



Комбинация спутниковых данных о водорослях и данных Ferrybox дает представление о цветении водорослей.



Оперативное предупреждение о цветении водорослей на побережье



09:00-09:15	Необходимость онлайн-мониторинга	Harsha
09:15-09:30	Отбор проб воды: методы, возможные ошибки, оборудование	Harsha
09:30-09:55	Автоанализаторы: Анализ закачки потока / анализ последовательной закачки	Zakhar
10:00-10:30	Автоанализаторы: Микроанализаторы, анализатор "лаборатория на кристалле"	Harsha
10:30-10:50	Физические датчики реального времени: УФ-видимое поглощение концепции	Harsha
10:50-11:10	Физические датчики реального времени: Ионоселективные электроды	Zakhar
11:10-11:20	Coffee	
11:20-11:30	Виртуальные сенсоры (софт сенсоры, параметры прокси	Harsha
11:30-11:45	Практические задачи и потенциал (Harsha)	Harsha
11:45-12:00	Тенденции и технологические разработки (Zakhar)	Zakhar

Определение качества воды в реальном времени

09:30-09:55 Инжекционные анализаторы (flow injection analysis)

10:50-11:10 Ионоселективные электроды

11:45-12:00 Тенденции и разработки

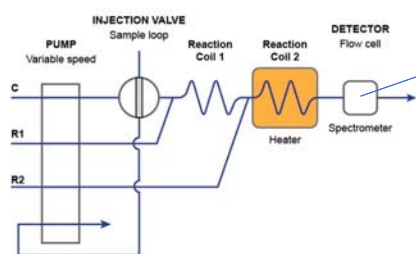
Определение качества воды

- В реальном времени (real time) или близко к реальному времени (near real time)
- Отложенный анализ (в лаборатории)
- At-Line – «рядом с линией»
- On-line – байпас основного потока
- In-line – непосредственно в потоке
- Off-line – в лаборатории
- Remote sensing – на расстоянии

Инжекционные анализаторы

Flow injection analysis (FIA)

Принцип



- Спектрофотометрия
- Флуориметрия
- Ион-селективные электроды
- Биосенсоры
- Масс-спектрометрия



Гомогенизация и предподготовка образцов



Подготовка образцов

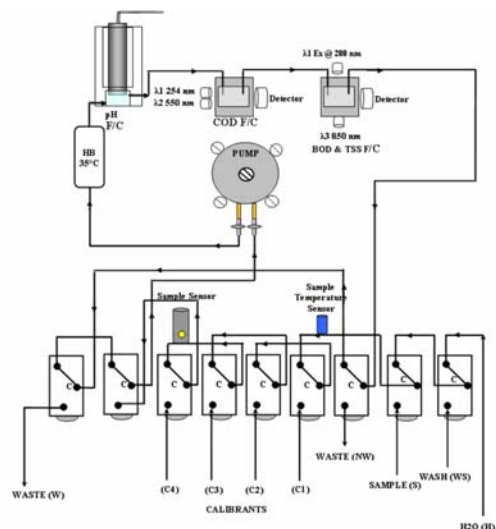


Измерение



Обработка и представление результатов

COD/BOD/TSS/pH



MICROMAC COD UV: SAC direct reading at 254nm, turbidity compensation at 550nm as per DIN 348404-3, correlation with COD by known calibrant, this version can measure TOC as alternative to COD

MICROMAC BOD FLUO: direct fluorimetric measure (Tryptophan like), excitation at 280nm and measure at 360nm, correlation with BOD by a known Tryptophan calibrant, correlation factor to be confirmed/adjusted on site

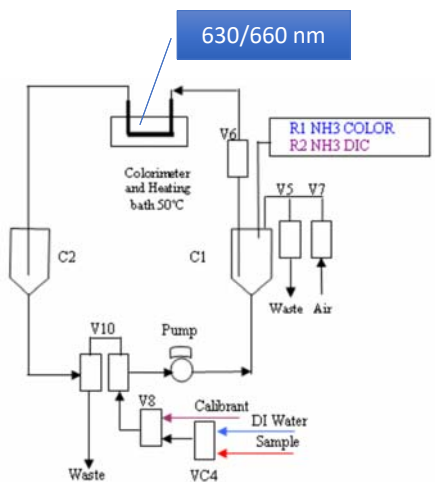
MICROMAC COD/BOD: combined version to measure sequentially in a single analyzer COD UV and BOD FLUO

COD UV and BOD FLUO options

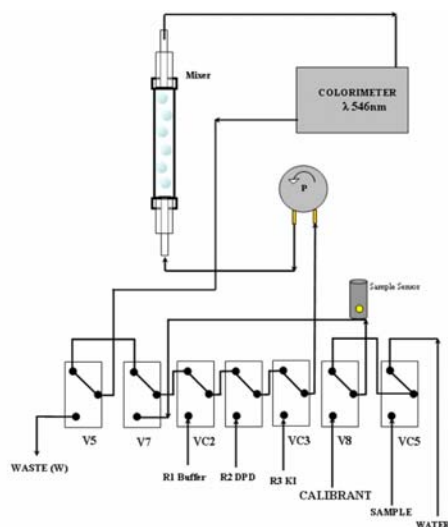
TSS option: turbidity measure at 850nm as per ISO 7027, calibration with a known formazine standard, correlation with TSS to be established on site.

pH option: measure of pH through pH combined electrode in flow trough cell at controlled temperature, result are given as pH at 20°C or 25°C.

Ammonia

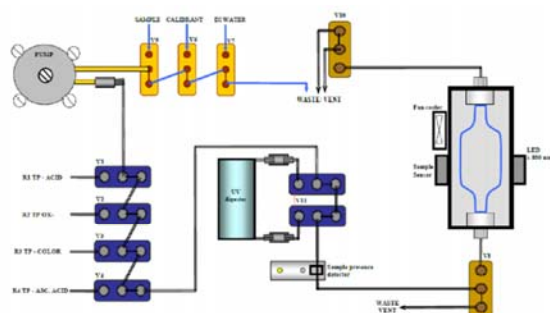


Хлор свободный и общий

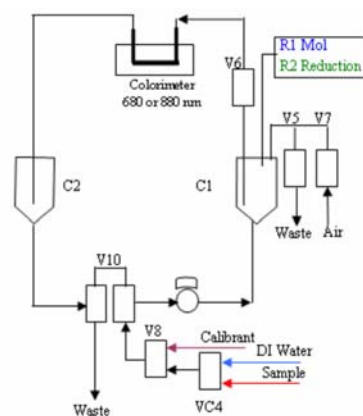


MEASURING PRINCIPLE: Colorimetric, DPD and KI (total chlorine)
COLORIMETER: dual beam, silicon detector
MEASUREMENT TYPE: cyclic
MEASURING INTERVAL: programmable
MEASURING TIME: About 22 minutes for Total&Free Chlorine
MEASURING RANGE: 0-6 ppm Cl_2 (10 ppm as full scale); other ranges available on request
DETECTION LIMIT: typically better 2% of the full scale, calculated as for EPA p. 136 appendix B
REPEATABILITY: better than 2%
OUTPUT SIGNAL: 4-20 mA
INPUT SIGNALS: n. 1 Analysis, n. 1 calibration; digital contacts
ALARMS: n. 1 High Limit, n. 1 General, n. 1 Calibration; potential free contacts
SAMPLE AND WASTE DELIVERY: pressure free;
SAMPLE TEMPERATURE: 10 °C - 30 °C
REAGENTS REPLACEMENT: 3/4 weeks depending on the operating temperature
PROTECTION: IP55
HARDWARE: PC104 industrial standard, Integrated keyboard and graphics display, RS232 option
POWER SUPPLY: 12 V DC external power supply included; 4W Standby; 10 W (mean) analysis
WEIGHT: 33 Kg without reagents;
DIMENSION: 800x450x300 mm (hwxwd)

Общий фосфор и фосфаты



The sample is acidified and heated to convert all the inorganic forms of phosphorous, then it is oxidized by the double action of potassium persulphate and UV radiation in acid environment. The orthophosphate produced reacts with molybdate to form phosphomolybdate, which is then reduced to blue molybdenum by ascorbic acid. The complex is read at 880 nm. Antimonyum is used to increase the sensitivity.



Колориметрические инъекционные анализаторы

- ALKALINITY
- ALUMINUM
- AMMONIA (colorimetric)
- AMMONIA (fluorimetric)
- ANIONIC SURFACTANTS (MBAS)
- ARSENIC TOTAL
- ARSENIC TOTAL DISSOLVED
- BOD (fluorimetric "Tryptophan like")
- BORON
- CADMIUM DISSOLVED
- CADMIUM TOTAL
- CALCIUM
- CHLORIDE
- CHLORINE
- CHLORINE TOTAL & FREE
- CHROMIUM 6+
- CHROMIUM TOTAL
- COD (permanganate)
- COD (dichromate)
- COD (UV 254 nm direct reading)
- COLOR
- COPPER
- COPPER TOTAL
- CYANIDE INDEX
- CYANIDE FREE (air stripping)
- CYANIDE FREE (distillation)
- CYANIDE TOTAL
- ETHYLENE GLICOL
- FLUORIDE (I.S.E. method)
- HARDNESS
- HYDRAZINE
- IRON TOTAL DISSOLVED
- IRON TOTAL
- LEAD DISSOLVED
- LEAD TOTAL
- MANGANESE
- MANGANESE TOTAL
- MONOCHLORAMMINE
- NICKEL
- NICKEL TOTAL
- NITRATE (hydrazine reduction)
- NITRATE (UV reduction)
- NITRATE (UV 220 nm direct reading)
- NITRITE
- NITROGEN TOTAL
- NITROGEN & PHOSPHORUS TOTAL
- pH
- PHENOL INDEX
- PHENOL VOLATILE
- PHOSPHATE
- PHOSPHORUS TOTAL
- SILICATES
- SUCROSE
- SULFATE
- SULFIDE
- TOC
- TURBIDITY
- TSS
- UREA
- ZINC
- ZINC TOTAL

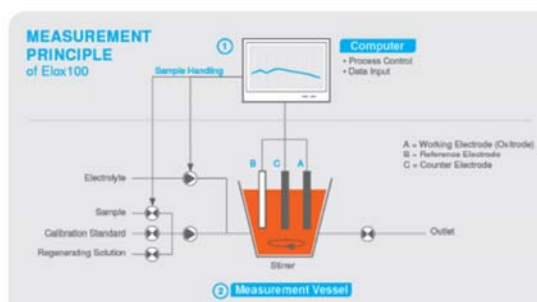
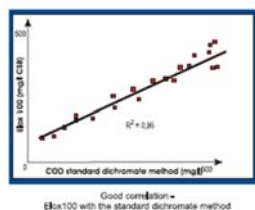
+ комбинированные анализаторы

Другие типы: электрохимическое окисление

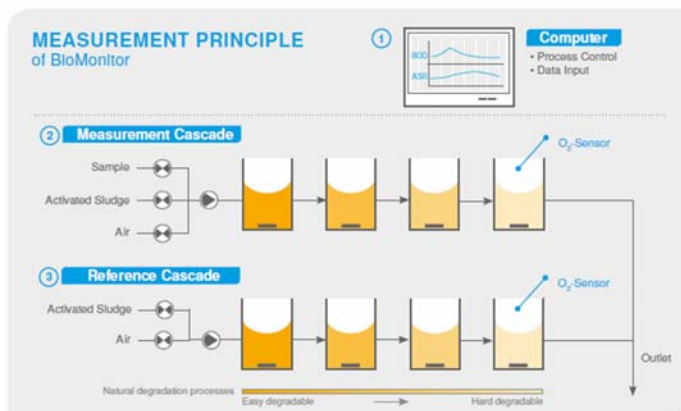
THE ELECTROCHEMICAL OXIDATION. A CLEAN ALTERNATIVE.

With the patented Lead-Dioxide-Electrode by LAR OH-radicals are produced. Compared to other oxidants OH-radicals have a significantly higher oxidation potential. Thus, hard to oxidize substances can be fast and easily oxidized without using dangerous chemicals. This electrochemical principle is used for our Elox100. During the reaction the electricity produced will be measured, which is proportional to the consumed OH-radicals. The OH-radicals are here again directly related to the COD.

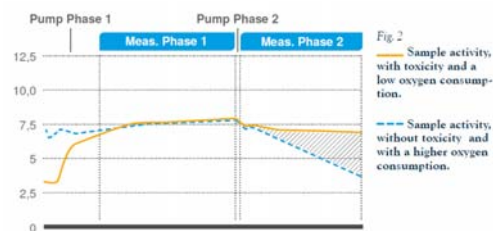
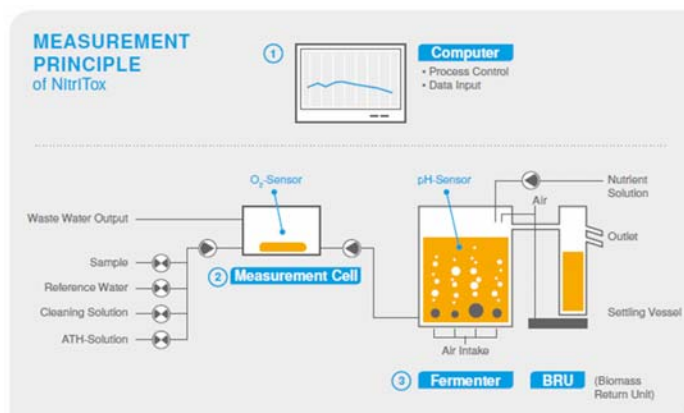
This method offers a fast, simple, accurate and pollution-free alternative to the common dichromate method (wet chemical method).



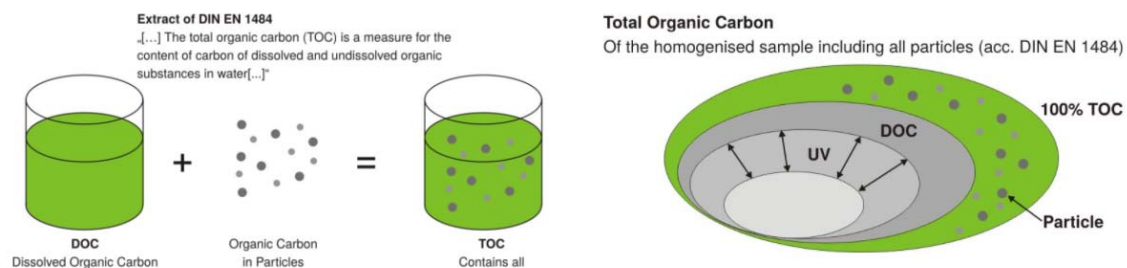
BOD



Токсиметр (нитрификация или питьевая вода)

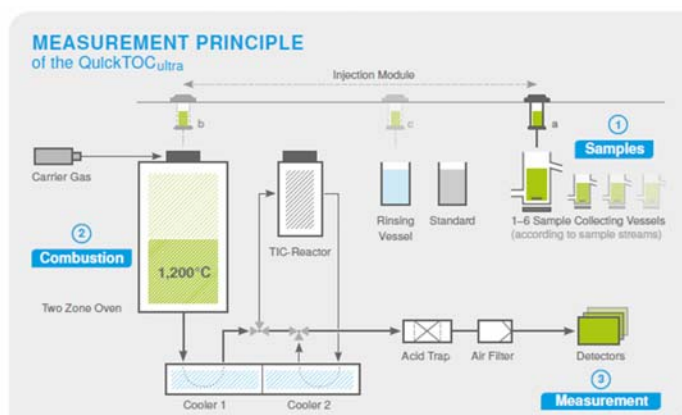


ТОС: термохимическое окисление



- С катализатором
- Без катализатора (1 200 C)

ТОС: термохимическое окисление



Бактериологический контроль

Method

The Colifast technology is based on a chemical reaction between a substrate in the growth medium and enzymes produced by the coliform bacteria. The bacterial enzyme β -D-galactosidase hydrolyses the substrate 4-methylumbelliferyl- β -D-galactoside, which results in the release of the fluorescent product 4-methylumbelliferone (MU).



Бактериологический контроль

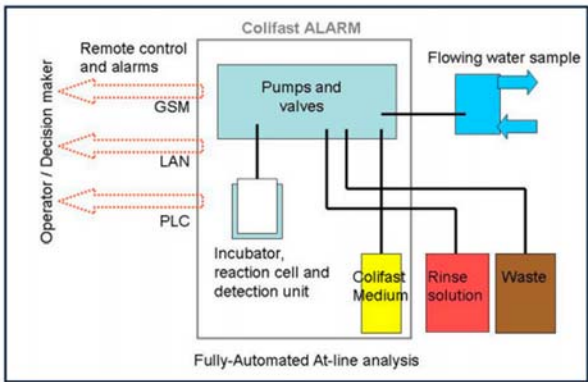


Figure 1. Technical overview of the Colifast ALARM™ including interface options for remote control: Global System for Mobile Communications (GSM), Local Area Network (LAN) and Programmable Logic Controller (PLC).



Figure 6: The internal operation side of the mB-Online Coliguard® analyzer

Бактериологический контроль

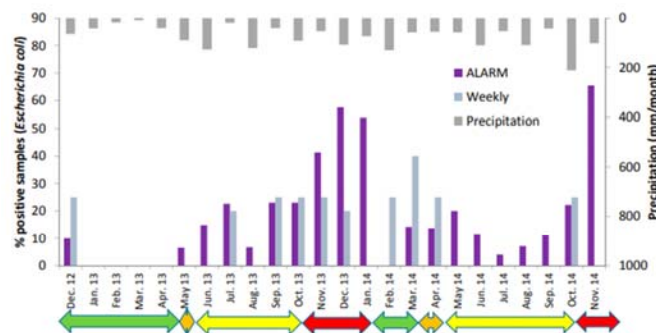


Figure 5. Detection of *Escherichia coli* in the raw water at Oset water treatment plant by the fully automated Colifast ALARM (daily samples) and the weekly routine samples in the period December 2012 to November 2014. Green arrows indicate periods with ice cover, orange arrows: Spring turnover, yellow arrows: summer stagnation and red arrows: autumn turnover. Monthly precipitation is also shown.

Ионоселективные электроды

Ion selective electrodes (ISE)

Определение качества воды

- В реальном времени (real time) или близко к реальному времени (near real time)
- Отложенный анализ
- At-Line – «рядом с линией»
- On-line – байпас основного потока
- In-line – непосредственно в потоке
- Off-line – в лаборатории
- Remote sensing – на расстоянии

Принцип

- Ион-селективные мембраны (или в виде покрытия, биомембраны)
- Потенциометрия (уравнение Нернста)
- Разница потенциалов возникает при переносе ионов по градиенту концентрации
- Я не говорю об электродах для газов

- Slope of electrode: $2.303 \cdot \frac{RT}{nF}$

-Divalent (e.g. Ca^{2+}) ~ 29 mV/decade (typical 26-29)

$$\text{Slope } (\text{Ca}^{2+}) = 2.303 \cdot \frac{8.314 \text{ J}}{\text{K mol}} \cdot 298.15 \text{ K} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{\text{mol}}{9.649 \cdot 10^4 \text{ C}} = 2.958 \cdot 10^{-2} \text{ J C}^{-1} = 29.58 \text{ mV}$$

-Must have decade (i.e. order of magnitude) difference in calibration standards; can “fill-in” between standards if many used

Activity vs Concentration

ISEs respond to the activity of the analyte ion a_i . However, ion concentration c_i is used in the laboratory for practical reasons.

$$a_i = f \cdot c_i$$

For ion concentrations $\leq 1 \text{ mol/L}$, i.e. in diluted samples, the factor f becomes 1. Hence, the Nernst equation then is

$$E = E_0 + 2.3 \left(\frac{RT}{nF} \right) \cdot \log c_i$$

Разновидности

Crystalline membrane (solid state membrane)	The potential difference is measured across a solid mono- or polycrystalline membrane. As an example, a monocrystalline lanthanum fluoride LaF_3 membrane is used for the fluoride ISE. Crystalline membranes are robust and provide a long lifetime.
Polymer membrane (liquid membrane)	The selective compound (ionophore) is embedded in a polymer membrane, usually PVC. Initially, liquid ion exchangers were used. Later, other organic compounds have been found more suitable e.g. antibiotics or crown ethers. Further ingredients such as plasticizers enhance the performance of the ISE. Polymer membranes are delicate. Hence, avert mechanical distortions. They are also sensitive to organic solvents due to swelling of the membrane and elution of the ingredients.
Glass membrane	The most common glass membrane ISE is the pH electrode measuring H^+ ions. Another example is the sodium ISE from METTLER TOLEDO with its membrane glass sensitive for Na^+ . A major advantage of glass membrane electrodes is their chemical resistance.

SiO_2 framework with charge balancing cations
- SiO_2 72 %, Na_2O 22 %, CaO 6 %

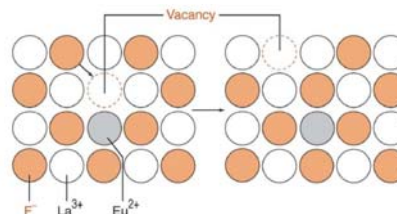
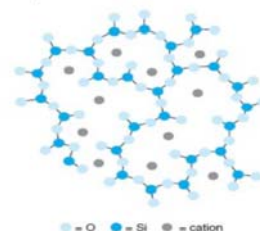


Figure . Migration of F^- through LaF_3 doped with EuF_2 . Because Eu^{2+} has less charge than La^{3+} , an anion vacancy occurs for every Eu^{2+} . A neighboring F^- can jump into the vacancy, thereby moving the vacancy to another site. Repetition of this process moves F^- through the lattice

Комбинированный электрод

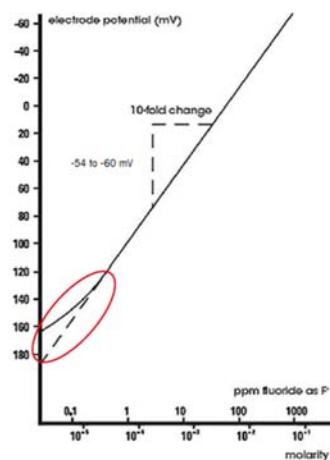
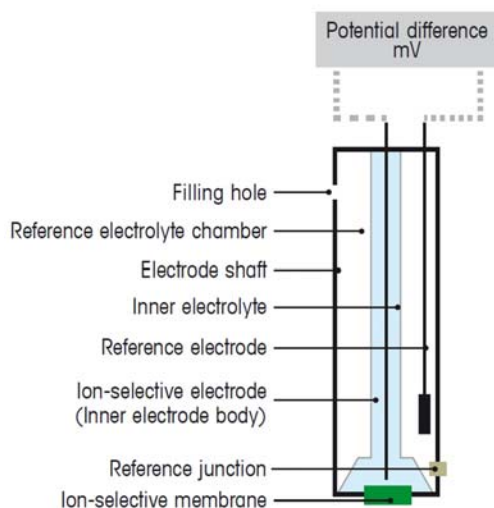


Figure 1.2: Calibration curve of a Fluoride ISE. The electrode response behavior is non-linear in the marked area.



	YSI	Brand A	Brand B	Brand C
NH ₃	•	•	•	•
NH ₄ ⁺	•	•	•	•
Br ⁻	•	•	•	
Cd ²⁺	•	•	•	
Ca ²⁺	•	•	•	
Cl ⁻	•	•	•	•
Cu ²⁺	•	•	•	
CN ⁻	•	•	•	
F ⁻	•	•	•	•
I ⁻	•	•	•	
Pb ²⁺	•	•	•	
NO ₃ ⁻	•	•	•	•
K ⁺	•	•	•	
Ag ⁺ /S ²⁻	•	•	•	
Na ⁺	•	•	•	•

Выбор

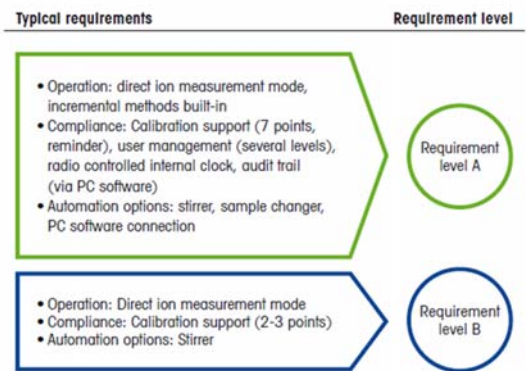


Figure 3.1: Typical requirements and respective levels.

Combined ion-selective electrodes	Half-cell ion-selective electrodes plus reference
• Easy to operate • Easy to maintain • 1 sensor only, 1 cable only • Suitable for small sample volumes	• Reference electrode selectable to match sample matrix • Reference electrode independent of ISE life time • Same reference electrode for all ISEs

Table 3.1: Some characteristics of ion-selective electrodes.

Использование

Combined Ion-selective electrodes	Half-cell Ion-selective electrodes plus reference
• Easy to operate • Easy to maintain • 1 sensor only, 1 cable only • Suitable for small sample volumes	• Reference electrode selectable to match sample matrix • Reference electrode independent of ISE life time • Same reference electrode for all ISEs

Table 3.1: Some characteristics of ion-selective electrodes.



Ограничения

ISE	Interfering ions (decreasing order of interference)
Fluoride	OH ⁻
Chloride	Hg ²⁺ must be absent. CN ⁻ , I ⁻ , S ²⁻ , Br ⁻ , NH ₃ , OH ⁻
Calcium	Pb ²⁺ , H ⁺ , Fe ²⁺ , Cu ²⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Ba ²⁺ , Zn ²⁺ , Mg ²⁺
Potassium	Cs ⁺ , NH ₄ ⁺ , H ⁺ , Li ⁺ , Na ⁺

Table 1.4: Typical interfering ions of some frequently used ISEs.

Nicolsky has extended the Nernst equation to include the contributions of interfering ions to the measured potential E of an ISE:

$$E = E_o + 2.3 \left(R \, T / n_i \, F \right) \cdot \log \left[a_i + \sum_{j \neq i} \left(K_{ij} \cdot a_j^{n/n_i} \right) \right]$$

- Поддержание постоянной ионной силы (ISA растворы)
- Переподготовка образцов при использовании инъекционных анализаторов
- Контроль и коррекция pH
- Инкрементные измерения и маскирование

Ammonium (NH_4^+)

- **Technology:** Polymer/PVC Membrane
- **Features:** Refillable, Replaceable Sensor Modules
- **Range:** 0.02-1,800 mg/L
- **Slope:** 54-59 mv/decade
- **pH range:** 4-10
- **Interferences:** few, Na^+ , K^+
- **Applications/Notes:** Popular for wastewater, environmental, industrial, food/beverage



Фторид анион

- **Technology:** Solid State Crystal
- **Features:** Refillable, non-replaceable sensor
- **Range:** 0.02 mg/L - saturation
- **Slope:** 54-59 mv/decade
- **pH range:** 5-7 at low range, 11 at higher range
- **Interferences:** OH^-
- **Applications/Notes:** Very popular for drinking water, industrial. Lanthanum fluoride crystal is the sensor.



Нитраты

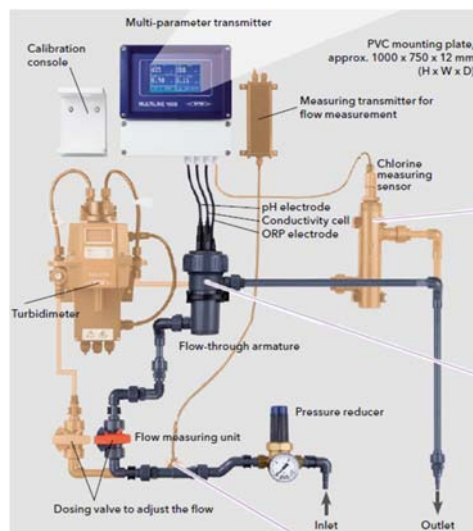
- **Technology:** Polymer/PVC Membrane
- **Features:** Refillable, Replaceable Sensor Modules
- **Range:** 0.4-62,000 mg/L
- **Slope:** 54-59 mv/decade
- **pH range:** 2.5-11
- **Interferences:** few, ClO_4^- , ClO_3^- , I^- , F^-
- **Applications/Notes:** Very popular for environmental, industrial, agriculture, food/beverage



Комбинированные электроды



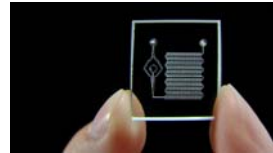
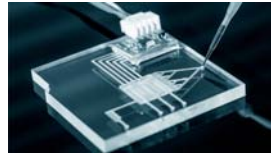
Много-параметрические системы



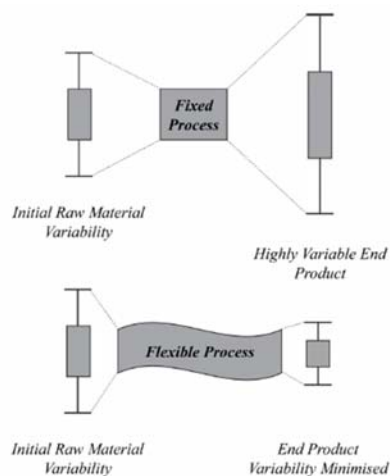
Тенденции и разработки

Тенденции и направления разработки

- Новые вызовы:
 - Новые загрязнители
 - Более жёсткие нормативы
- Комбинированные сенсоры
- Умные сенсоры
- Лаборатории на чипе
- Применение многовариантного статистического анализа – виртуальные се
- Миниатюризация и компактизация
- Системный мониторинг не только в процессах, но и в разных источниках
- Минимизировать обслуживание



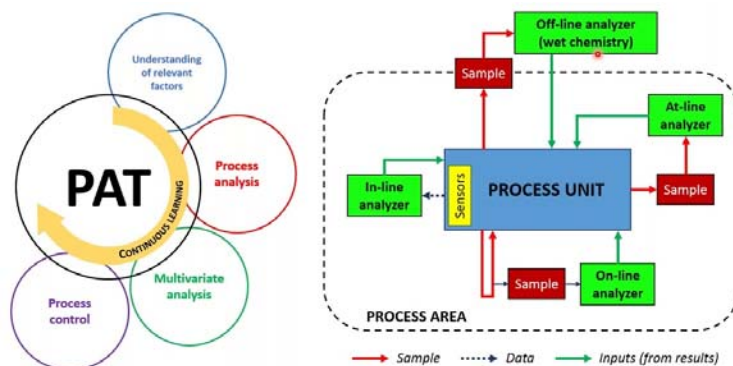
Переход от контроля к управлению качеством Quality-by-Design (QbD)



Переход от контроля к управлению качеством Quality-by-Design (QbD)



Новое поколение систем



Анализаторы потока и микроанализаторы (Microfluidic devices)

Sławomir Kalinowski

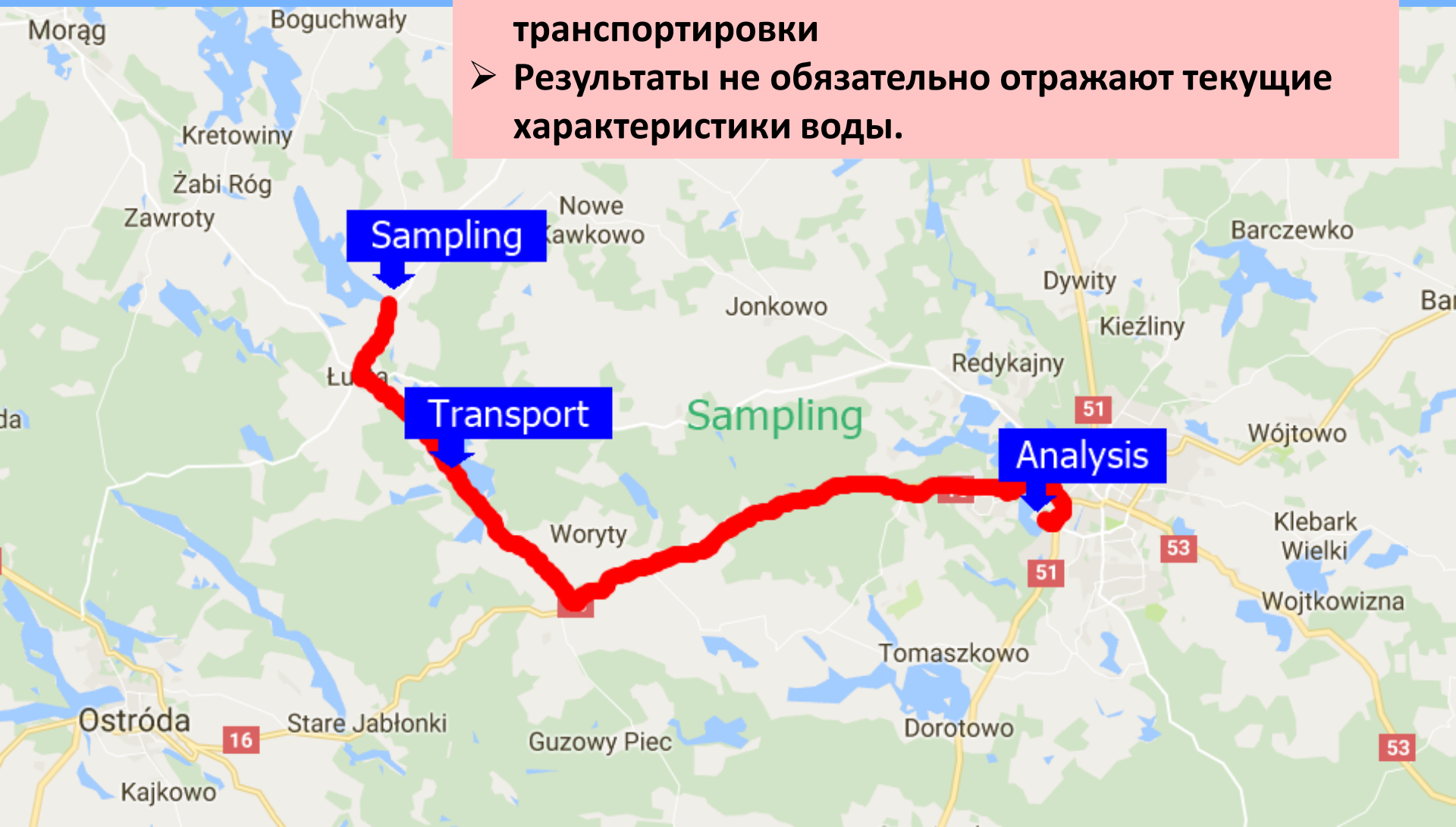
University of Warmia and Mazury, Department of Chemistry, Olsztyn, Poland



30 October 2020

Традиционный мониторинг качества воды

- Лабораторные методы долгие и дорогие
- Образец может быть поврежден во время транспортировки
- Результаты не обязательно отражают текущие характеристики воды.



Полевой автономный мониторинг или портативная
аналитическая система



Мониторинг качества воды в реальном времени

Приложения для мониторинга в реальном времени основаны в основном на одном или нескольких следующих параметрах качества воды:

- мутность
- проводимость
- температура
- pH
- поглощение ультрафиолета при 254 нм
- растворенный кислород (DO)
- хлорофилл

Detection methods are more limited than laboratory methods, but their variety and capabilities are continuously improving

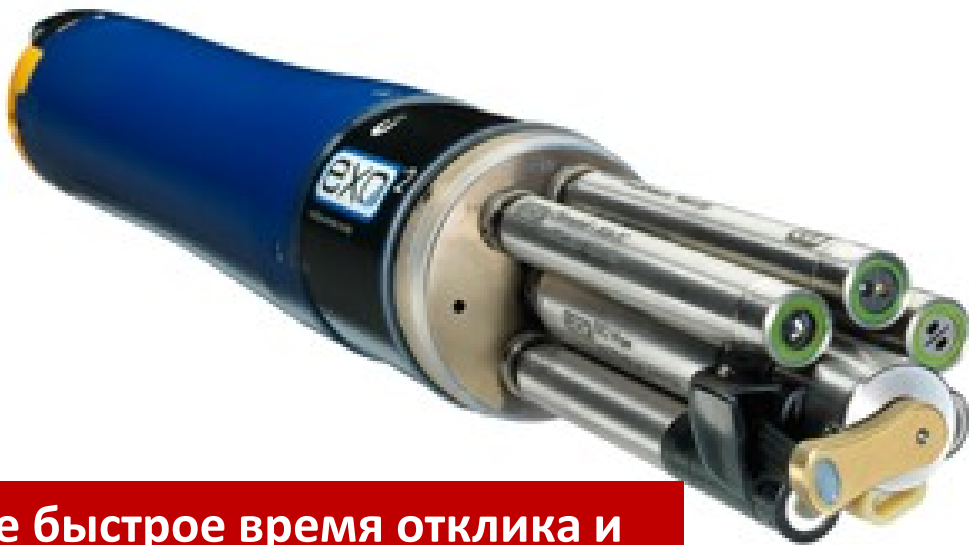


Большинство передовых лабораторных методов не используются в полевых условиях.

Сенсорная технология



Сенсорная технология и компьютерная сеть определяют характеристики воды динамически. Методы онлайн-мониторинга и проверки в режиме реального времени могут использоваться для предоставления последней информации о водных системах и предупреждении о загрязнении.



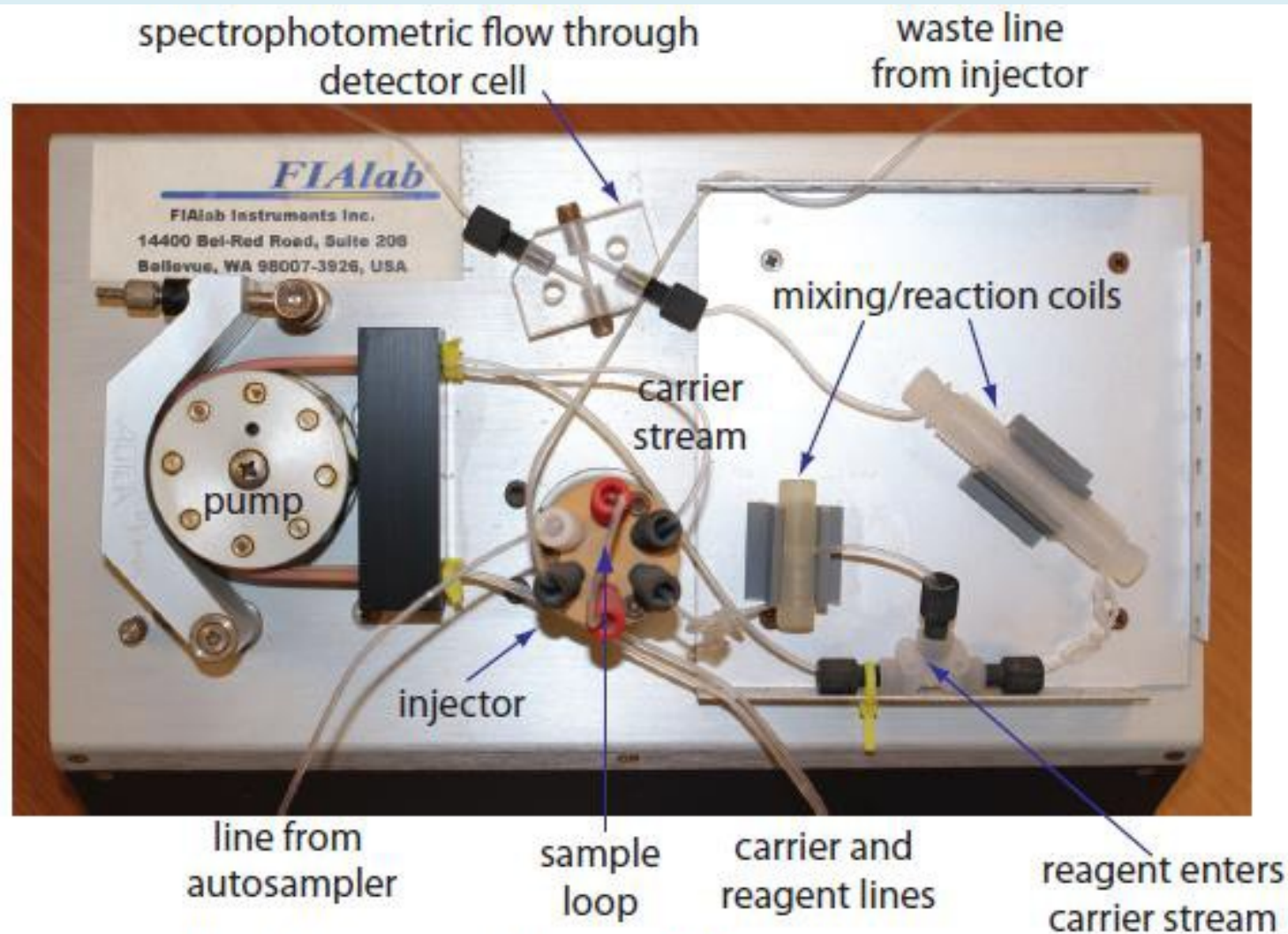
Это обеспечивает более быстрое время отклика и более быструю корректировку методов очистки, снижая риск для здоровья населения.

Мониторинг фосфатов

Спектрофотометрические
методы являются наиболее
популярными.

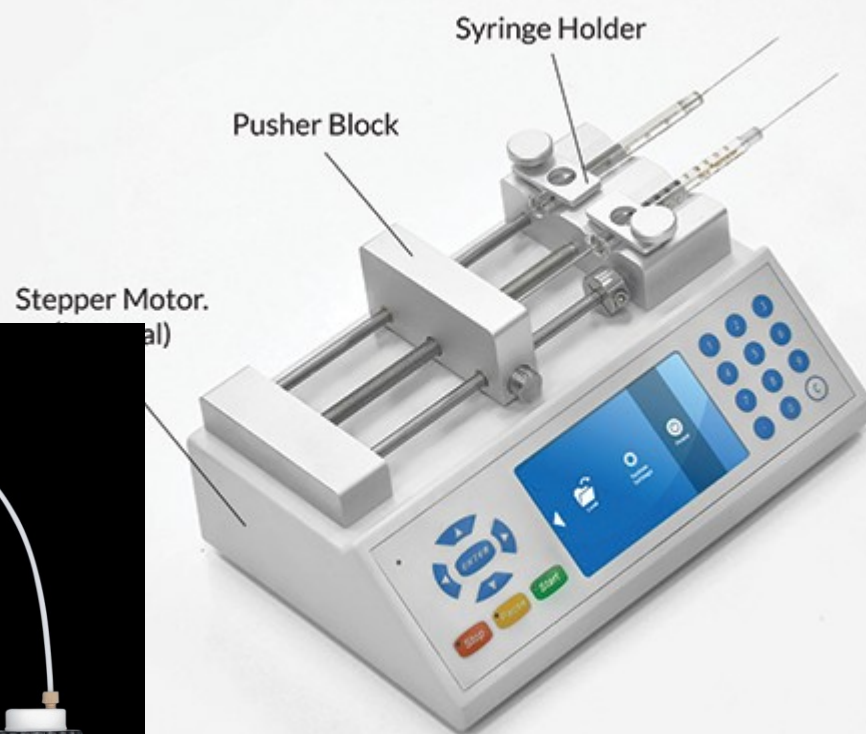


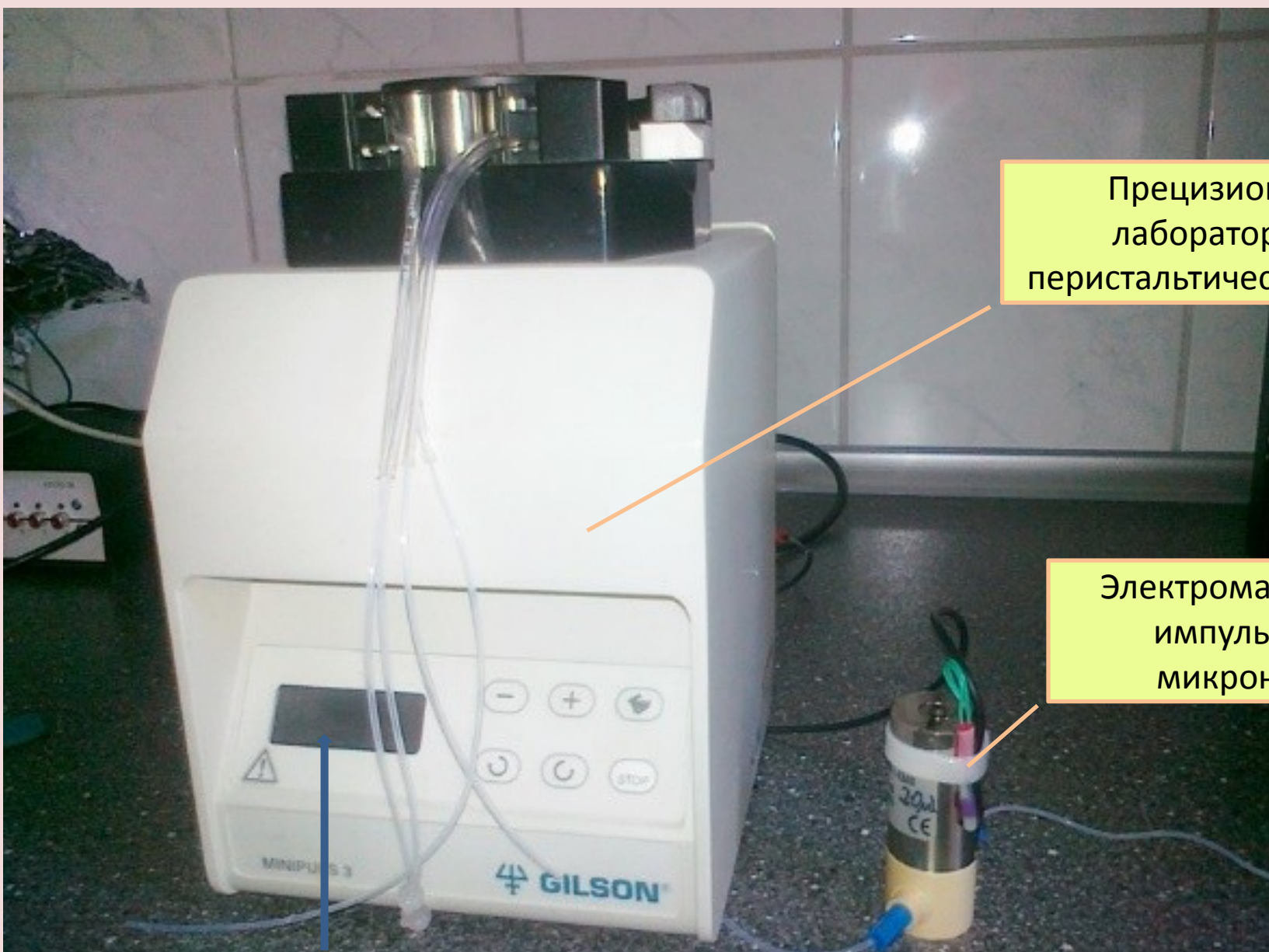
Анализ впрыска



AutomationForum.co

Шприцевые насосы



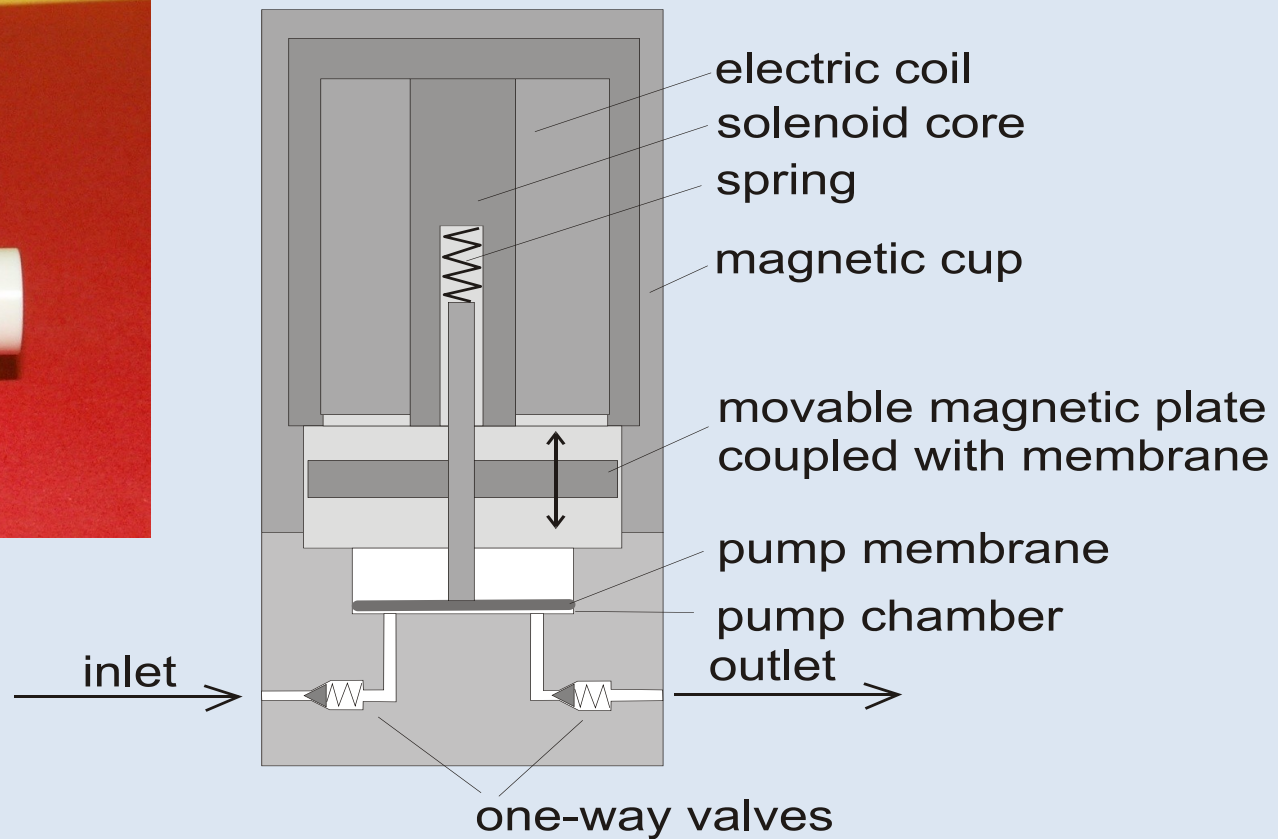


Прецизионный
лабораторный
перистальтический насос

Электромагнитный
импульсный
микронасос



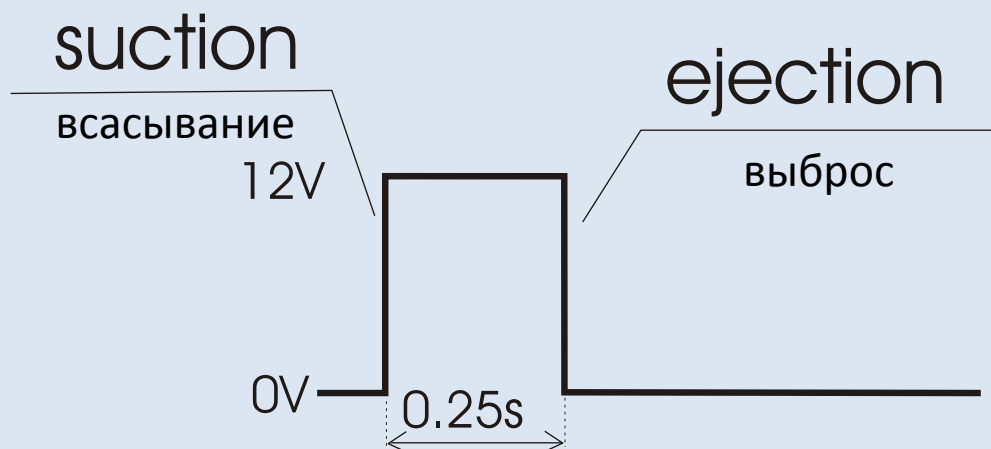
Электромагнитный импульсный микронасос





Электромагнитный импульсный микронасос

Fixed volume, typically
 $10\mu\text{L}$, $20\mu\text{L}$, $40\mu\text{L}$, $50\mu\text{L}$...

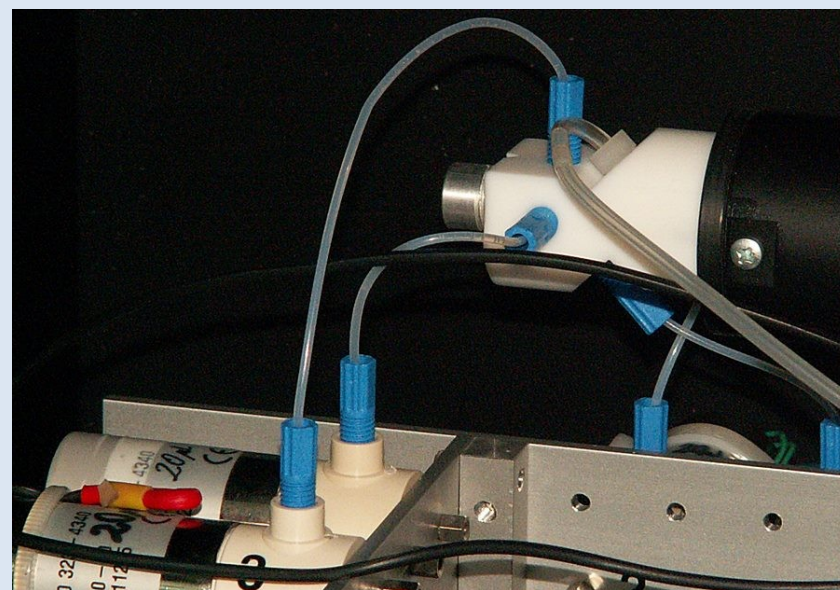
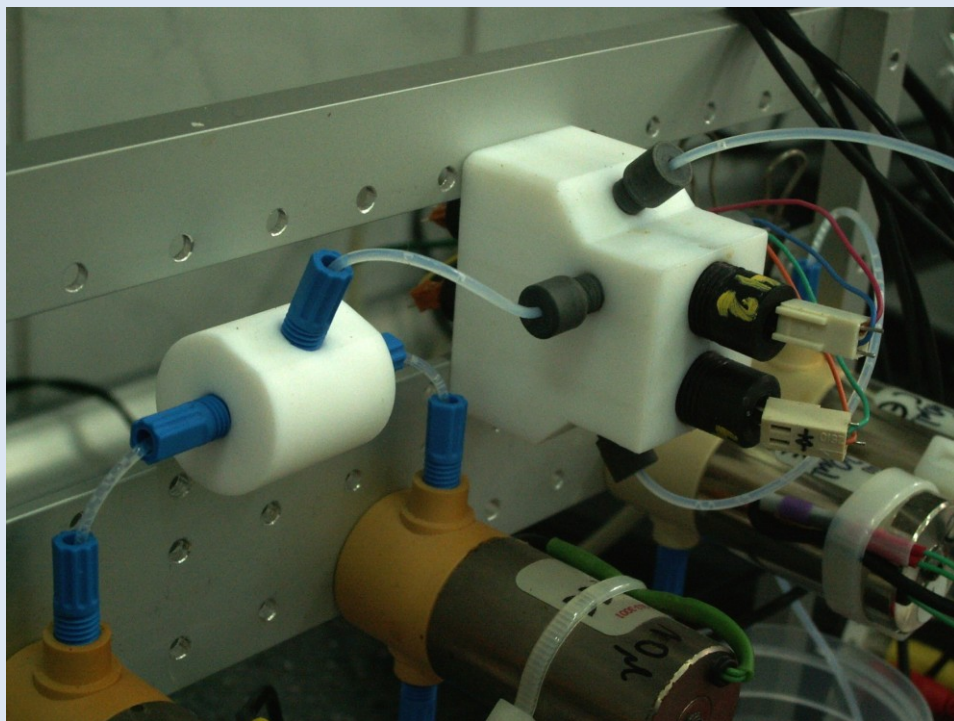
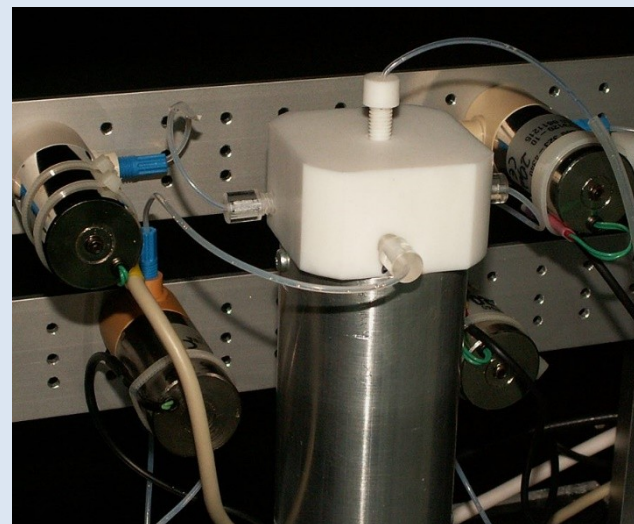
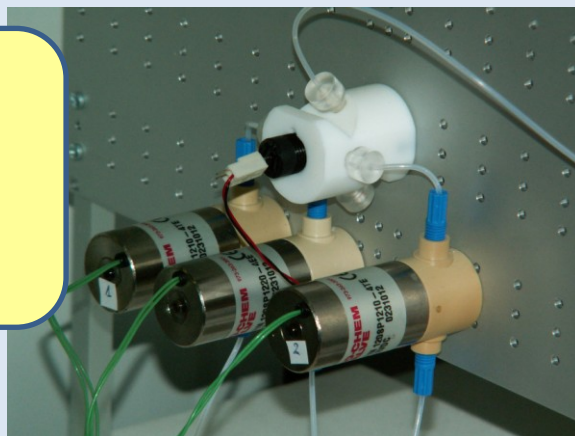


Напряжение питания:

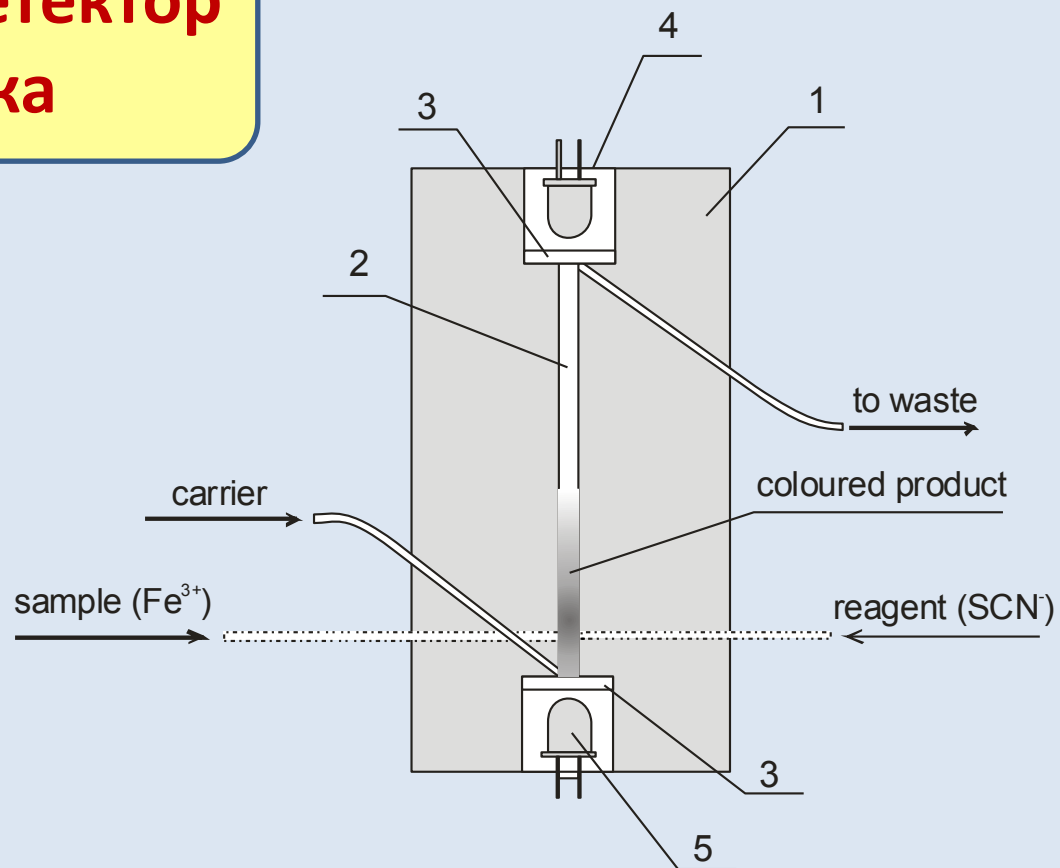
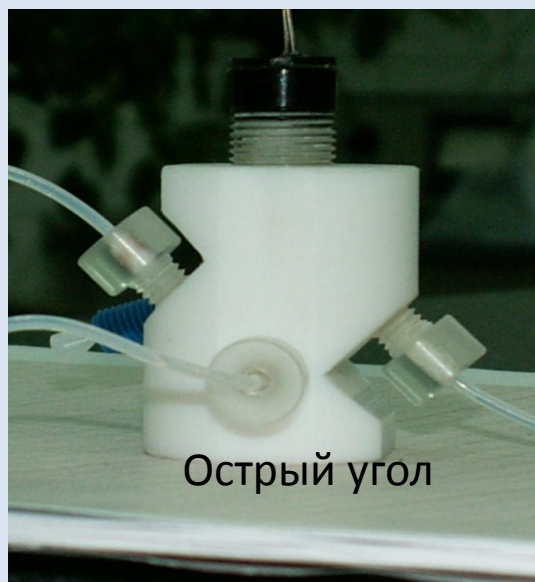
- ✓ 12V – для лабораторных применений и портативных приборов
(потребление тока 300-400 мА)
- ✓ 24V – для промышленного применения

ДЕТЕКТОРЫ ПРЯМОГО ВПРЫСКА(DID)

Применение
внутренней
калибровки очень
простое



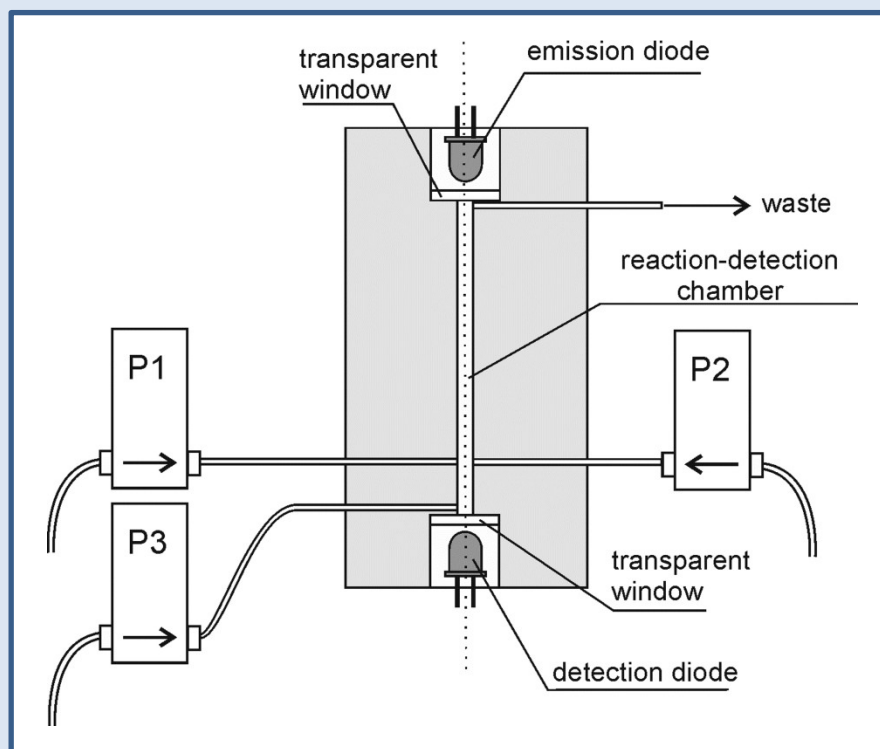
Фотометрический детектор прямого впрыска



- 1 - корпус детектора
- 2 - камера детектирования реакции
- 3 - стеклянные окна
- 4 - светодиодное излучение
- 5 - детекторный диод

Характеристики детекторов прямого впрыска

Пример фотометрического детектора

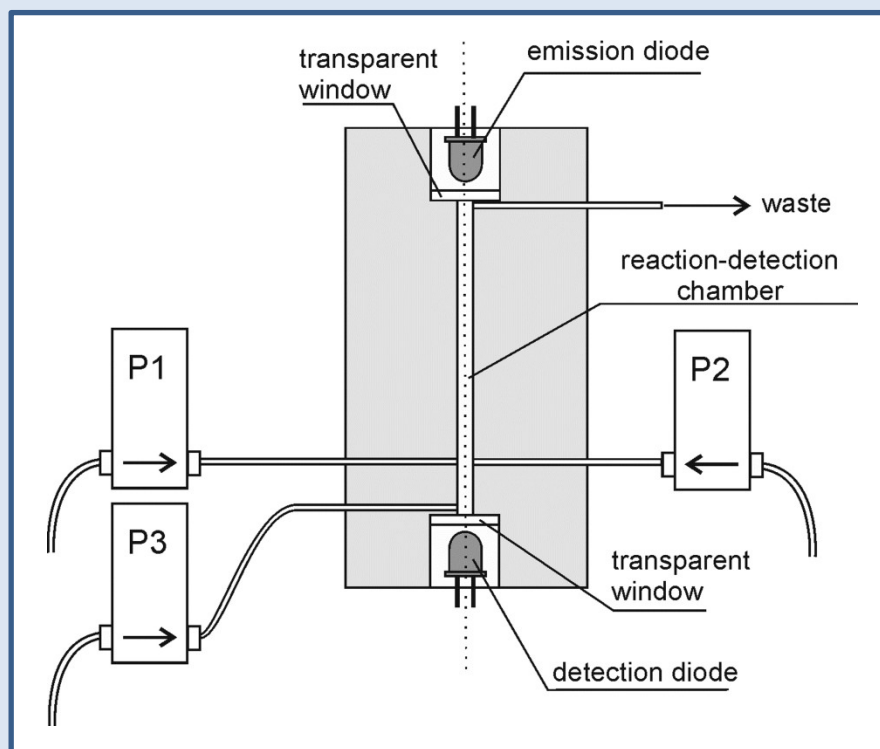


ВАЖНО

Растворы впрыскиваются в небольшом объеме непосредственно в камеру обнаружения реакции с помощью электромагнитных импульсных микронасосов.

Характеристики детекторов прямого впрыска

Пример фотометрического детектора

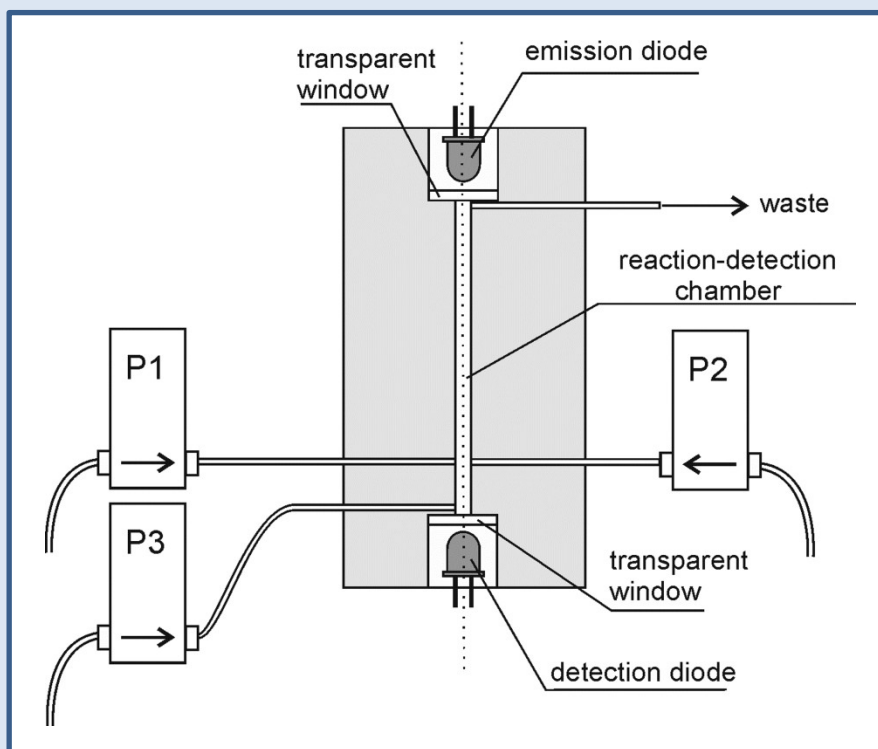


ВАЖНО

Объем жидкости в реакционно-детекторной камере фиксирован. Введение любого дополнительного раствора приводит к удалению того же объема существующего раствора, обычно раствора-носителя.

Характеристики детекторов прямого впрыска

Пример фотометрического детектора

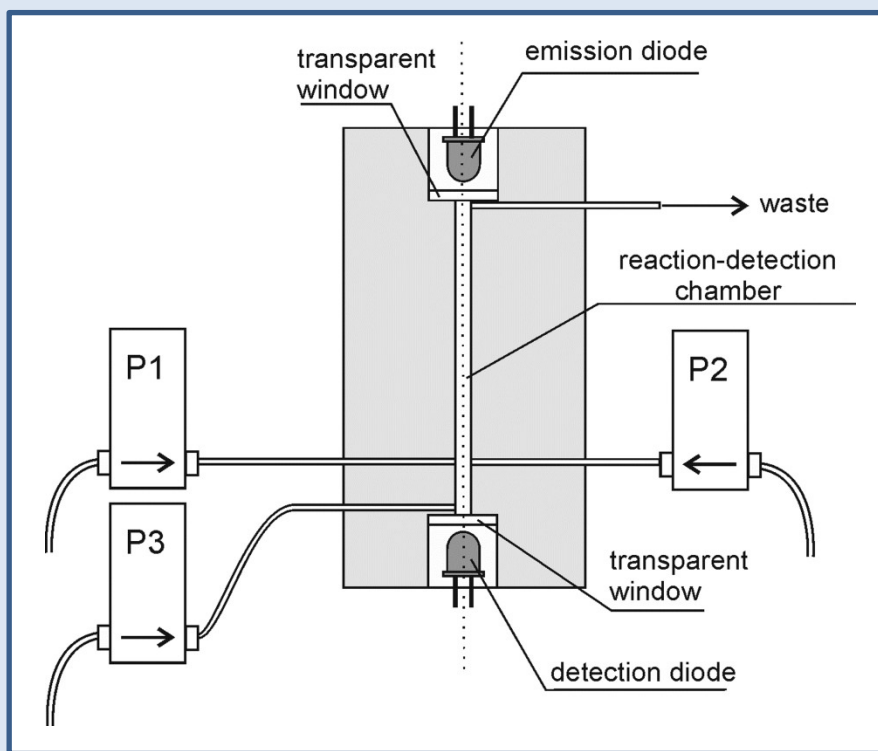


ВАЖНО

Общий объем пробы и реагентов, вводимых в детектор, меньше объема реакционно-детекторной камеры. Эти растворы не выходят из камеры после инъекции.

Характеристики детекторов прямого впрыска

Пример фотометрического детектора

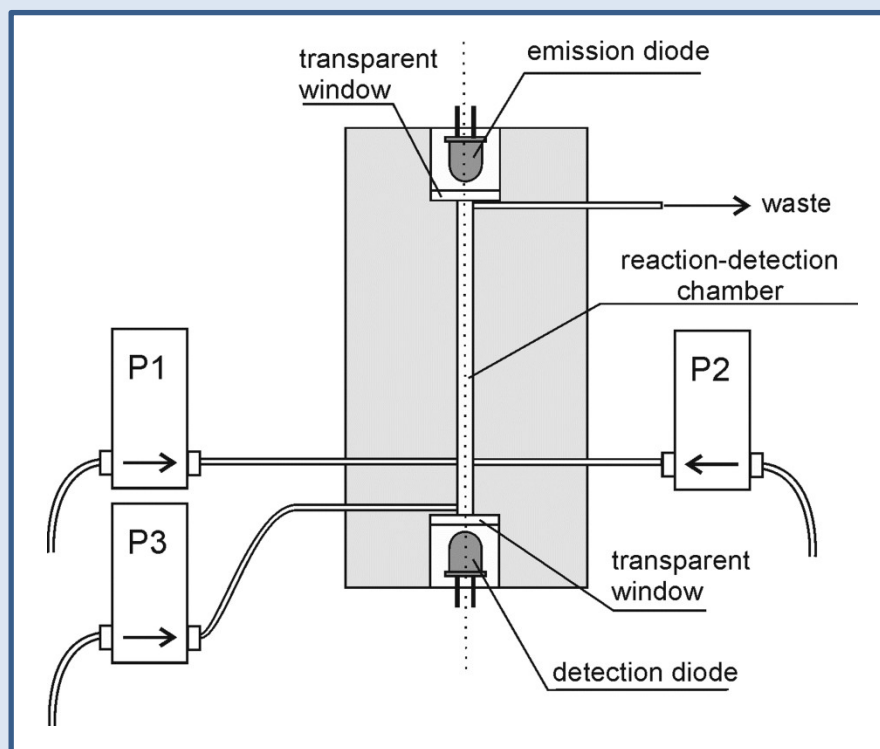


ВАЖНО

Аналитический сигнал записывается в режиме остановки потока. Сигнал более стабильный, а шумы ниже, чем в обычном проточном режиме.

Характеристики детекторов прямого впрыска

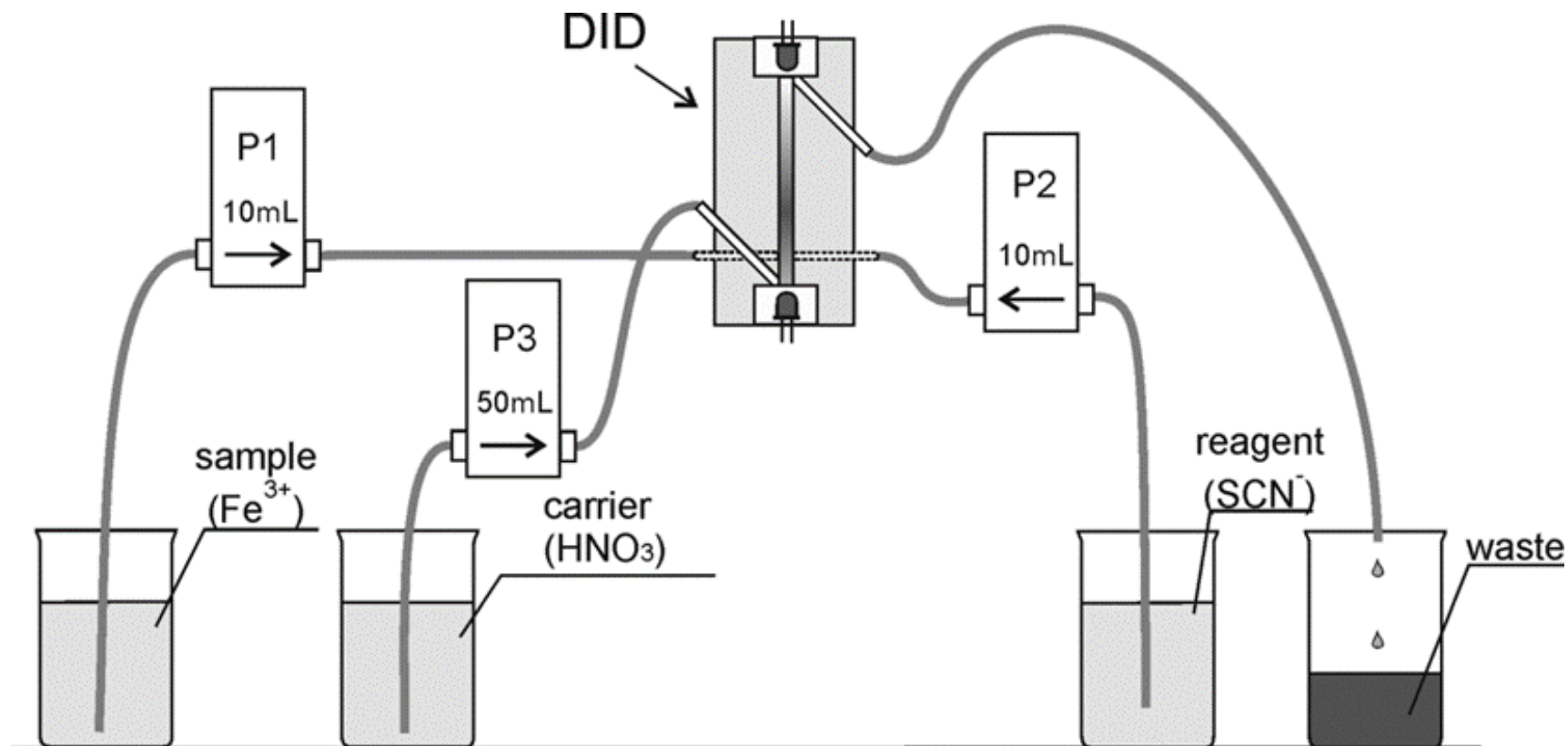
Пример фотометрического детектора



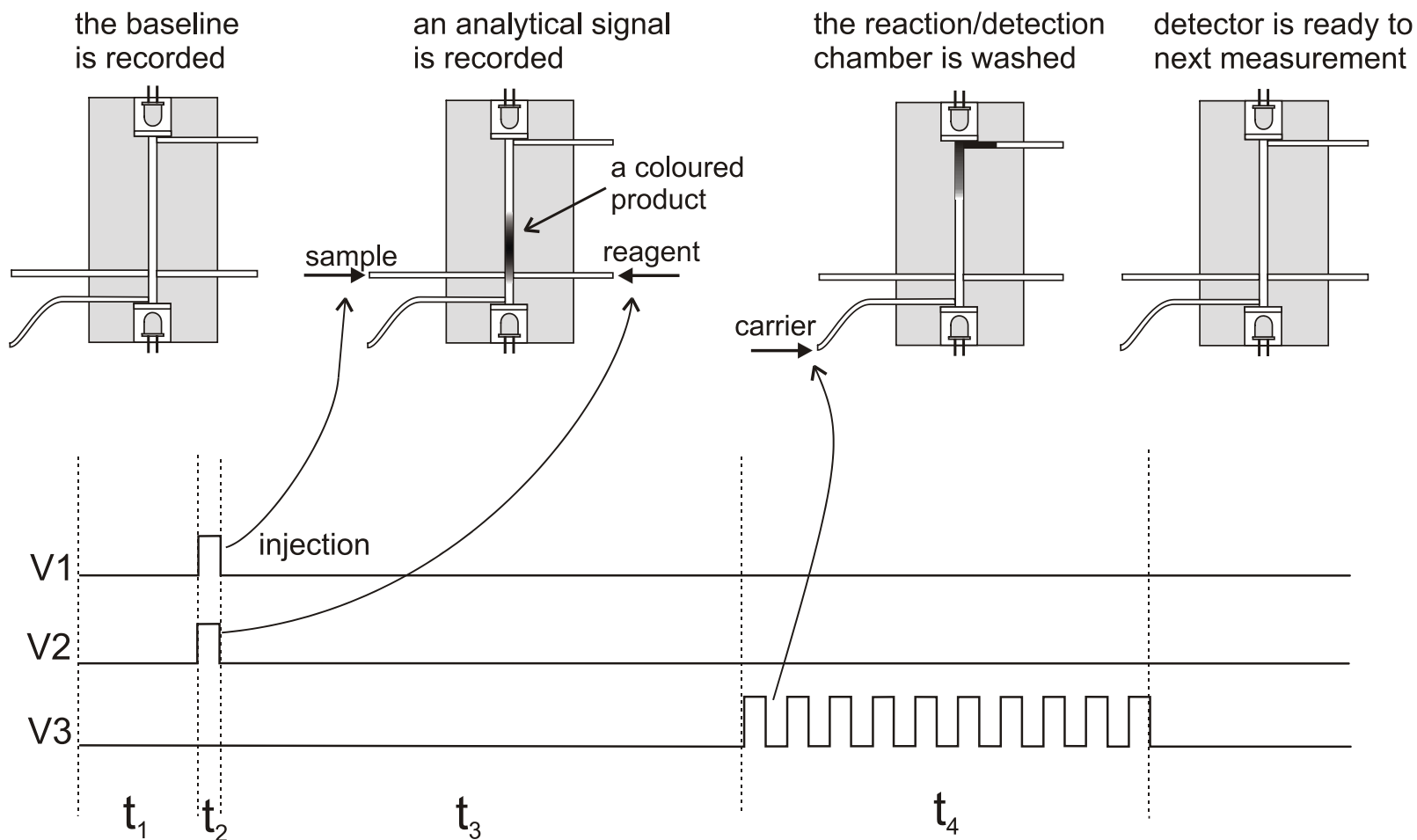
ВАЖНО

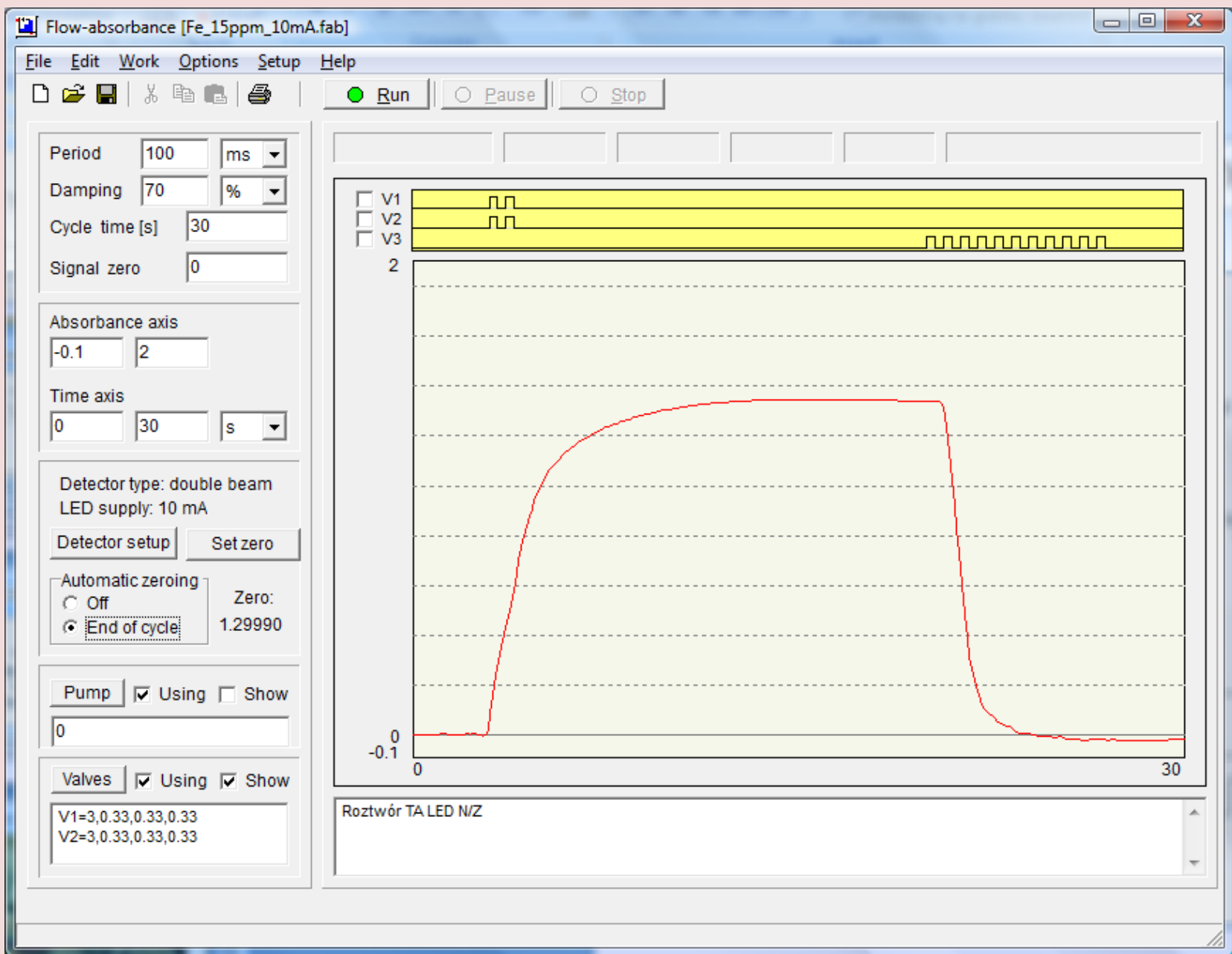
Ввод пробы и реагентов осуществляется в противоточном режиме. Растворы быстро перемешиваются. Время анализа в основном зависит от кинетики реакции.

ПРОСТАЯ СИСТЕМА ПОТОКА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА (III)



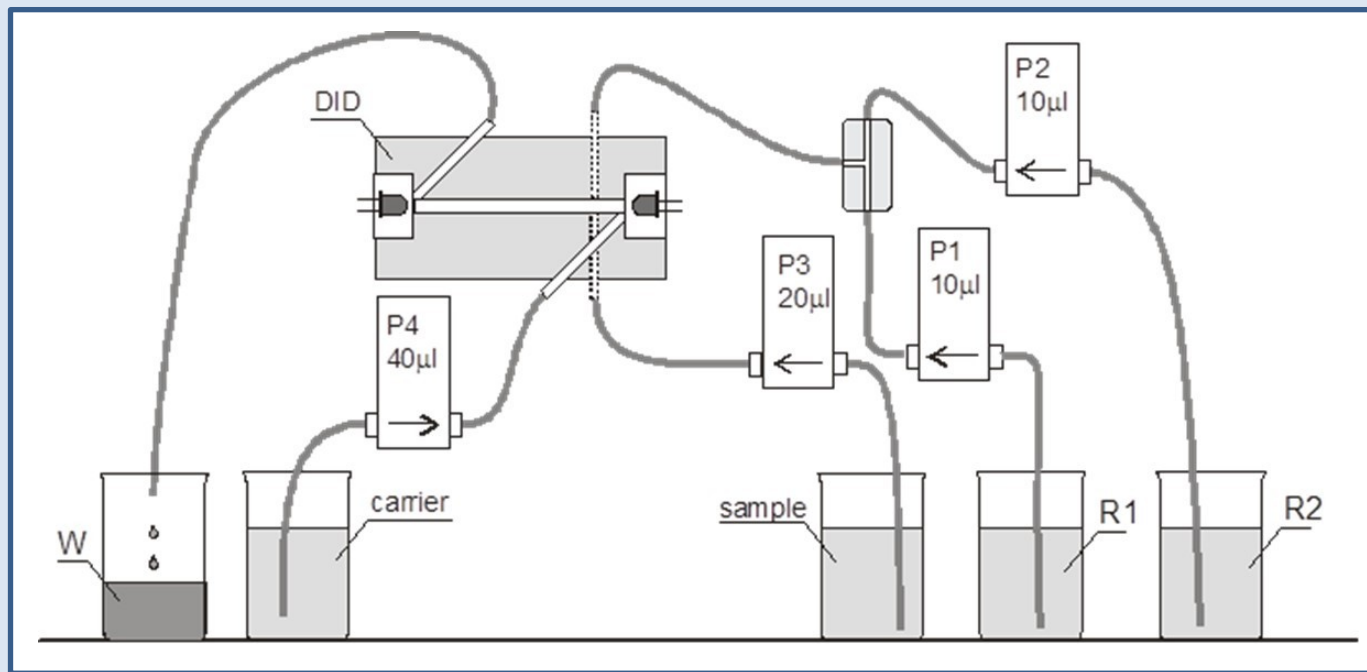
ПРИНЦИП РАБОТЫ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ДЕТЕКТОРА





Определение фосфатов методом молибденового синего

Flow system: MPFS



DID – фотометрический детектор с прямым впрыском, длина оптического пути 20 мм, объем реакционно-детекторной камеры 60 мкл

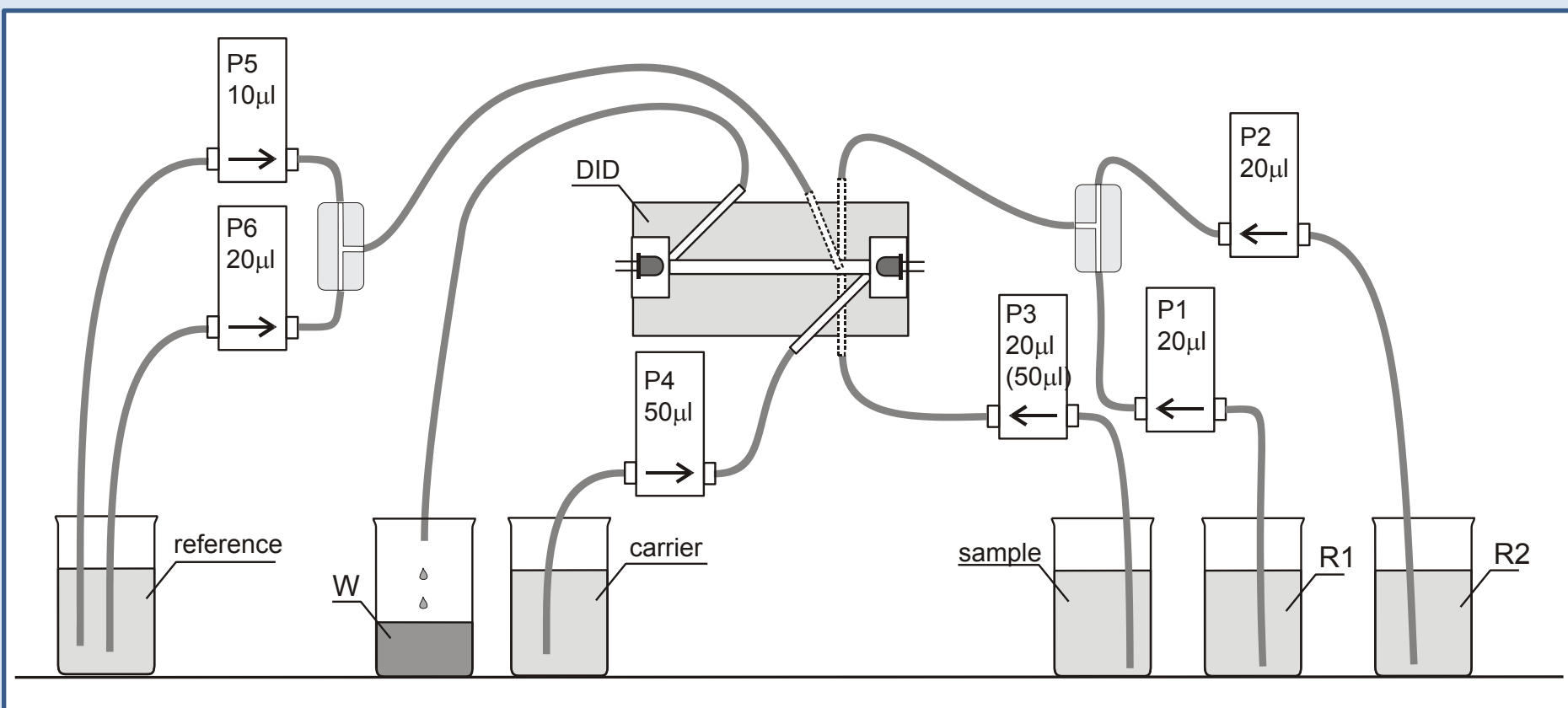
Этот метод применялся для определения фосфатов в очищенных сточных водах очистных сооружений. Извлечение находилось в диапазоне от 96 до 106%.

*S. Koronkiewicz, M. Trifescu, L. Smoczynski, H. Ratnaweera, S. Kalinowski, A novel automatic flow method with direct-injection, photometric detector for determination of dissolved reactive phosphorus in wastewater and freshwater samples, Environ. Monit. Assess (2018) 190: 133

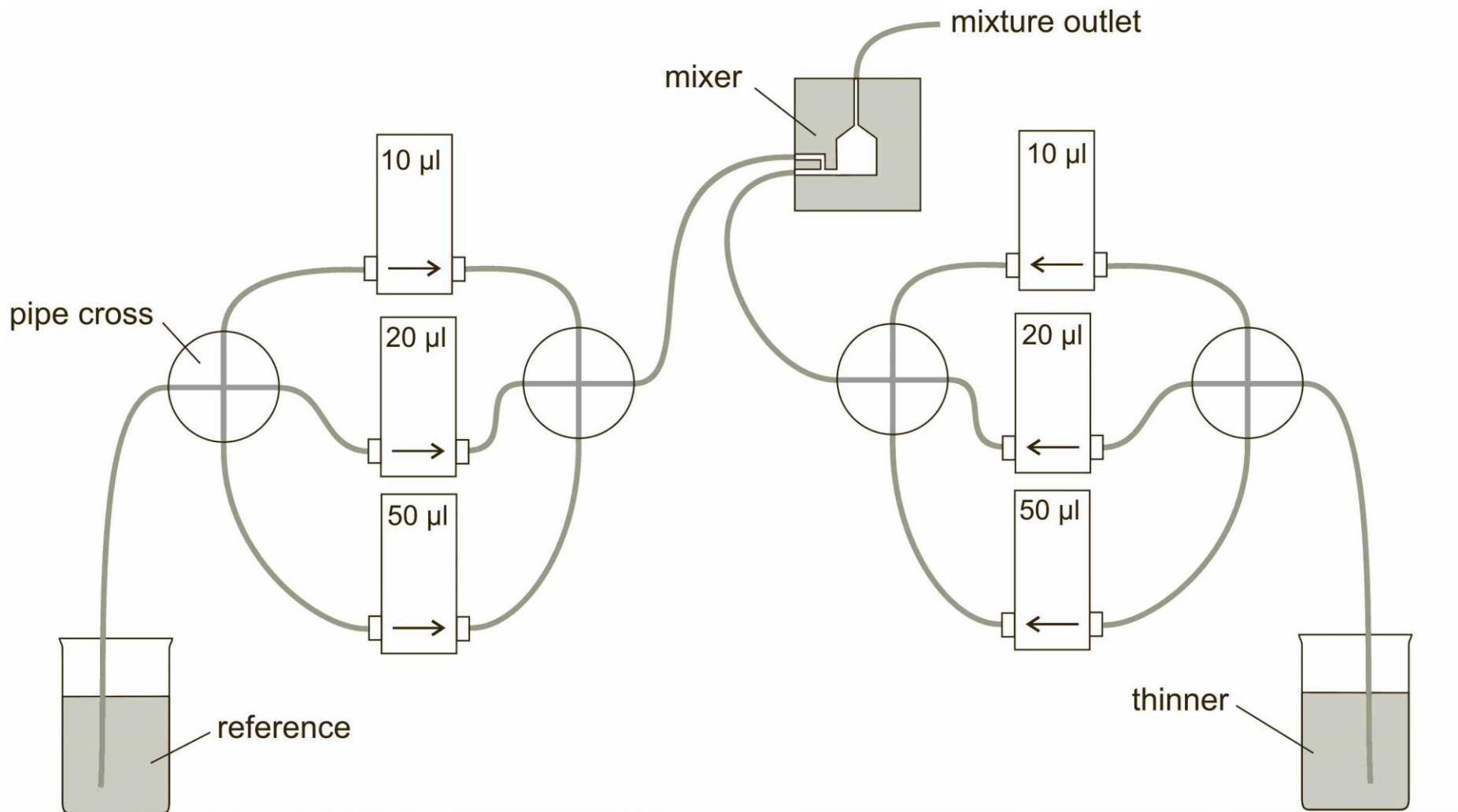
СИСТЕМА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОСФАТОВ С ВНУТРЕННЕЙ КАЛИБРОВКОЙ

Дополнительные импульсные микронасосы P5 и P6 используются для внутренней системы калибровки:

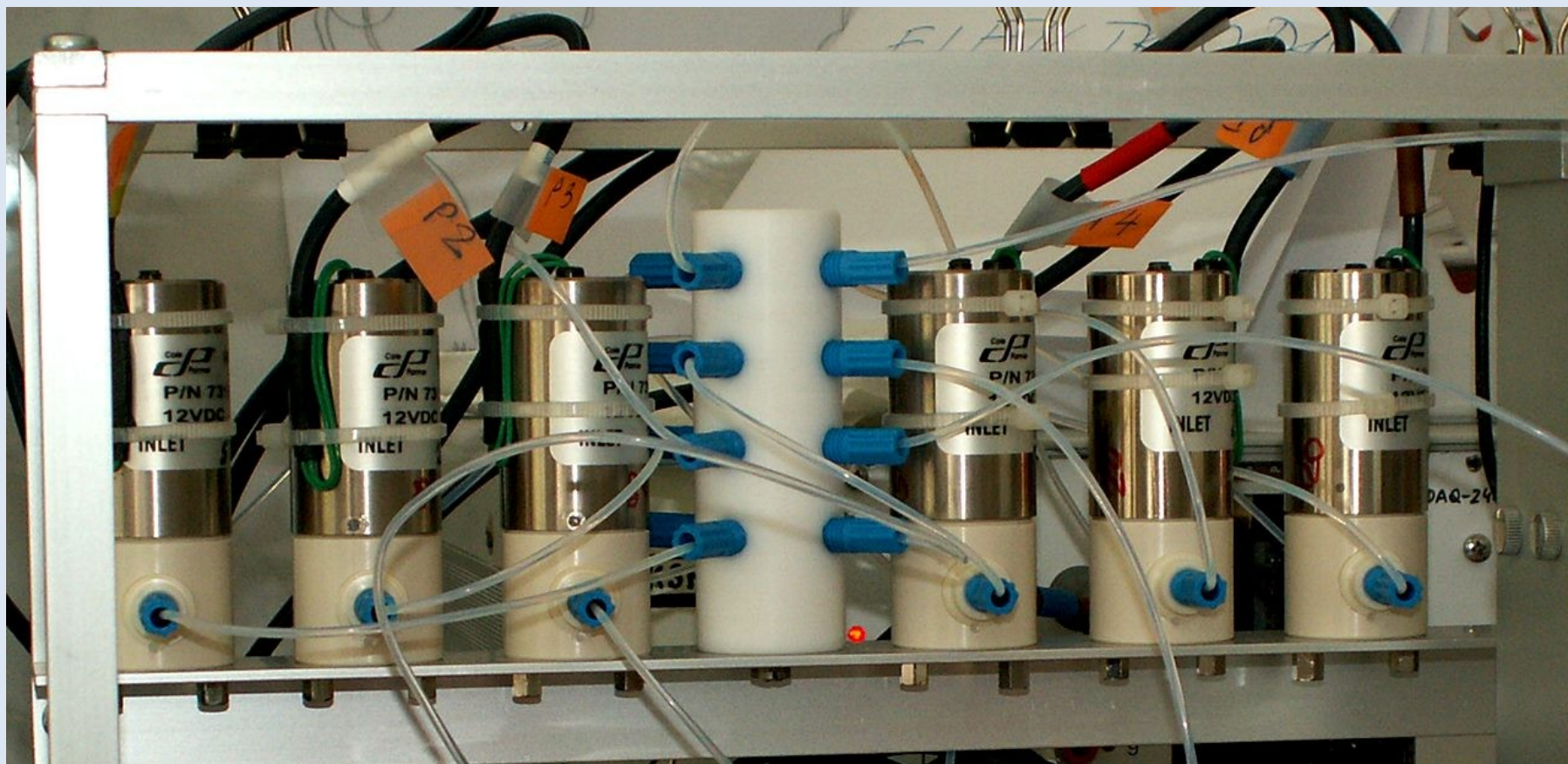
- они могут вводить контрольный раствор объемом 10, 20 или 30 мкл,
- их можно применять для построения характеристик детектора (справочного графика),
- они могут быть применимы для метода калибровки добавками эталонов (частичное устранение влияния матрицы).



ГРАДИЕНТНЫЙ НАСОС СОЗДАН ИЗ КОМПЛЕКТА ИМПУЛЬСНЫХ НАСОСОВ



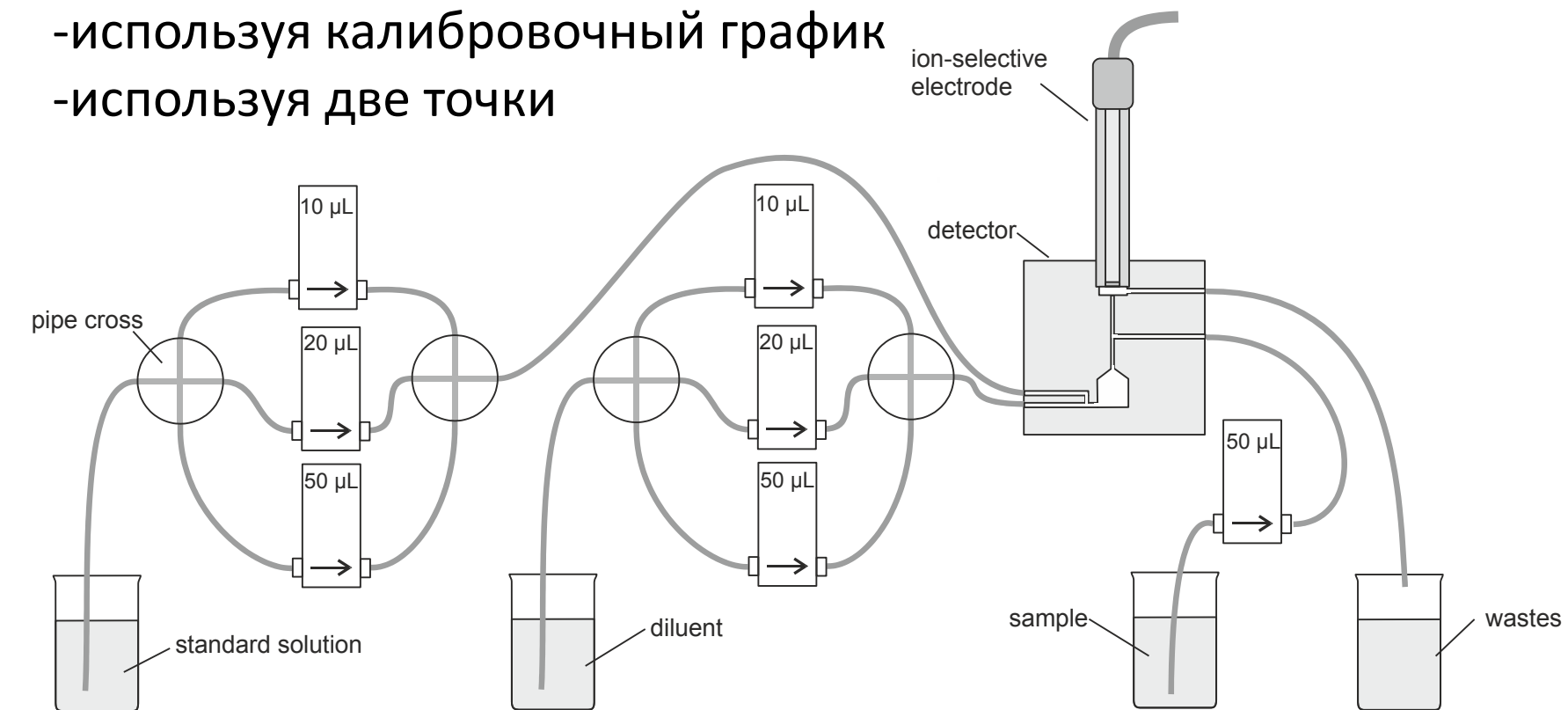
Комплект импульсных насосов,
создающих градиентный насос



АНАЛИТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ПОТОКА С ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ ОБНАРУЖЕНИЕМ

Методы внутренней калибровки:

- используя калибровочный график
- используя две точки



Аналитическая система потока с потенциометрическим обнаружением и внутренней калибровкой



Преимущества детекторов прямого впрыска при анализе потока

- упрощение аналитической системы потока
- уменьшение объема растворов
- сокращение времени анализа
- снижение энергопотребления
- уменьшение размера аналитической системы потока
- повышение надежности
- простая оптимизация системы измерения
- сокращение времени обслуживания
- отличные свойства для систем мониторинга
- простота ведения внутренней калибровки



- **устранение влияния изменения температуры**
- **устранение сомнений, вызванных медленной кинетикой при низкой температуре**
- **устранение влияния матрицы**

Новая технология - микроанализаторы

Лаборатория на чипе (LOC)

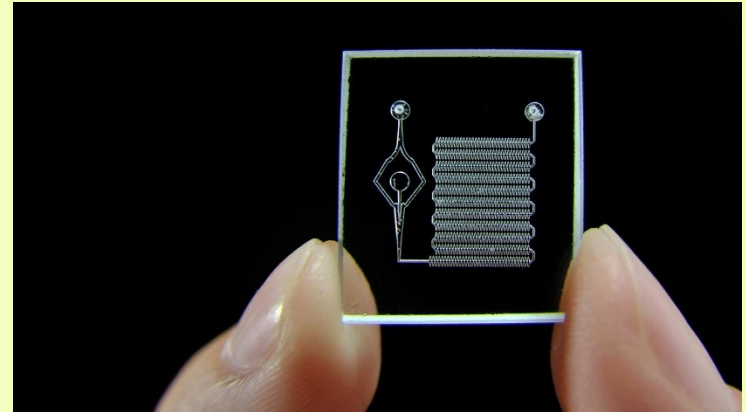
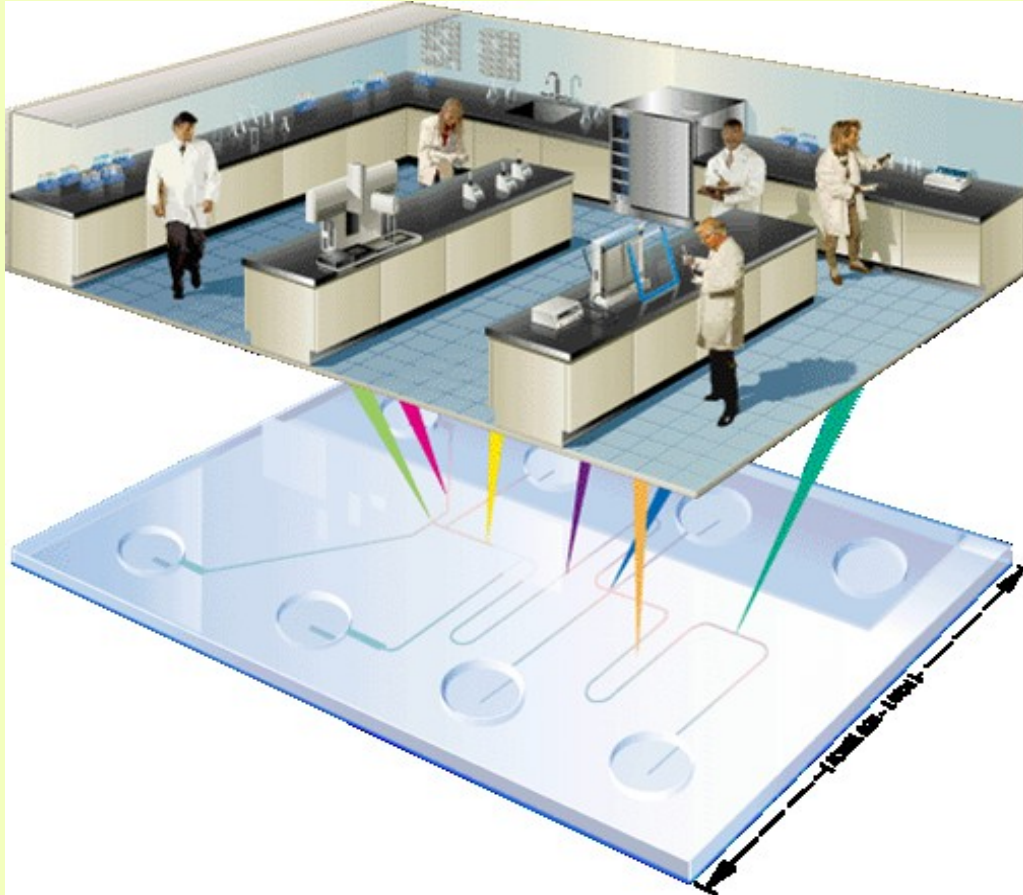
Устройства, содержащие одну или несколько лабораторных функций на одной интегральной схеме (называемые «микросхемой»), например микрожидкостные транспортные каналы, насосы, клапаны, химические реакторы, системы разделения, детекторы. Типичный размер «чипа» до нескольких см².

Новая технология - микроанализаторы

Микросистема полного анализа (μ TAS)

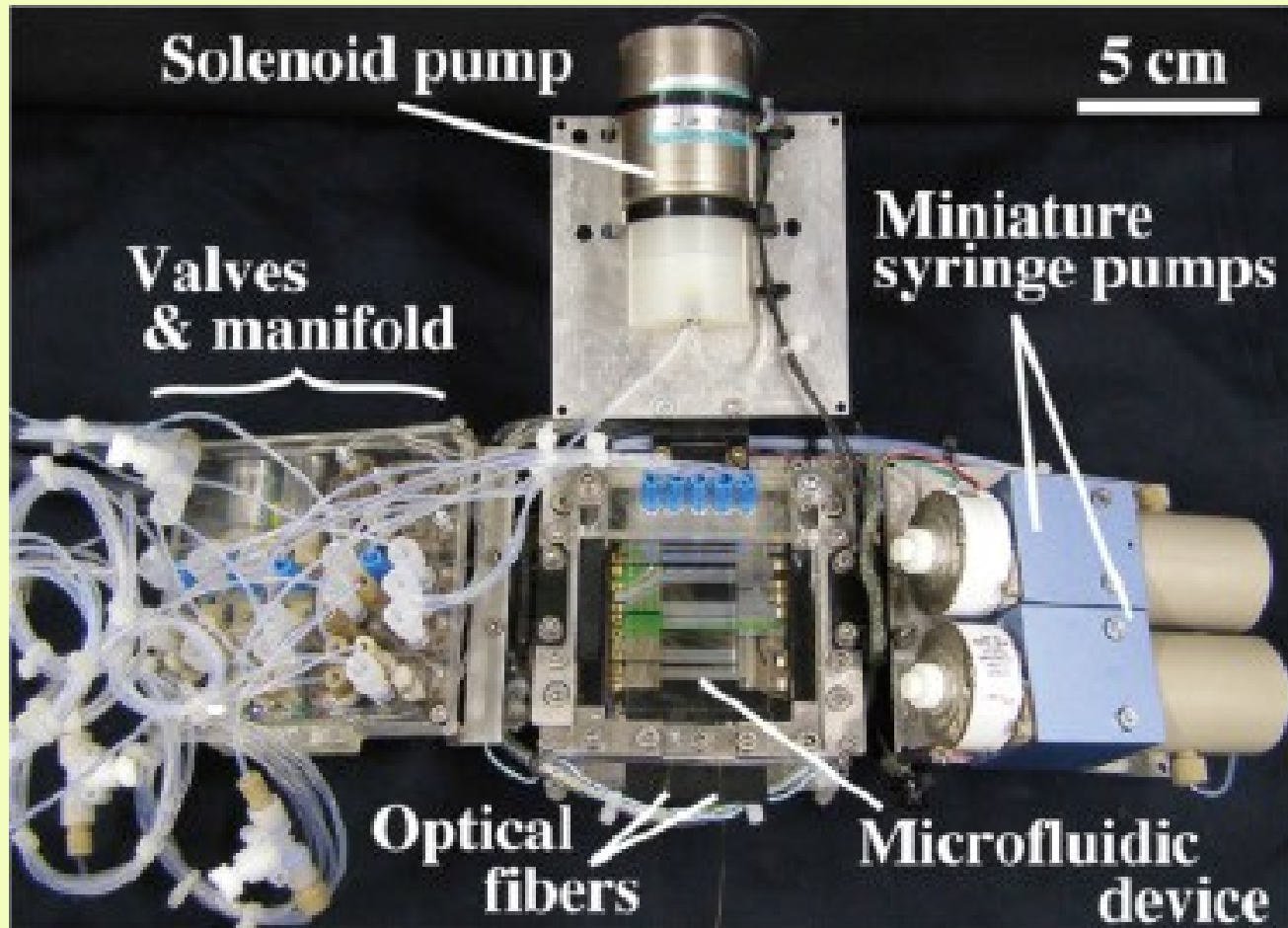
Новые концепции продемонстрировали, что интеграция этапов предварительной обработки, обычно выполняемых в лабораторных условиях, может расширить функциональность простых датчиков до полного лабораторного анализа, включая дополнительные этапы очистки и разделения.

Микроанализаторы



Source: <https://www.gene-quantification.de/lab-on-chip.html>
<https://www.hull.ac.uk/work-with-us/research/groups/lab-on-a-chip>
<https://www.uv.es/positive/loc.html>.

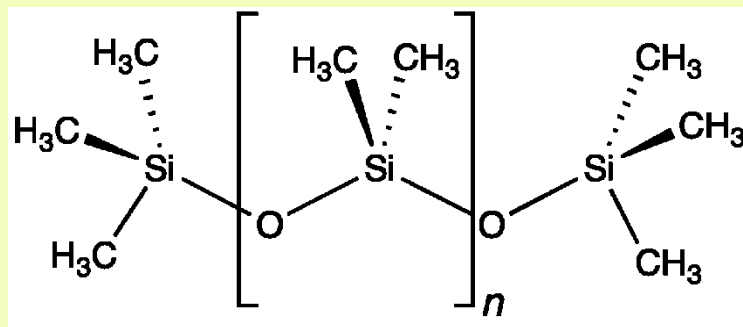
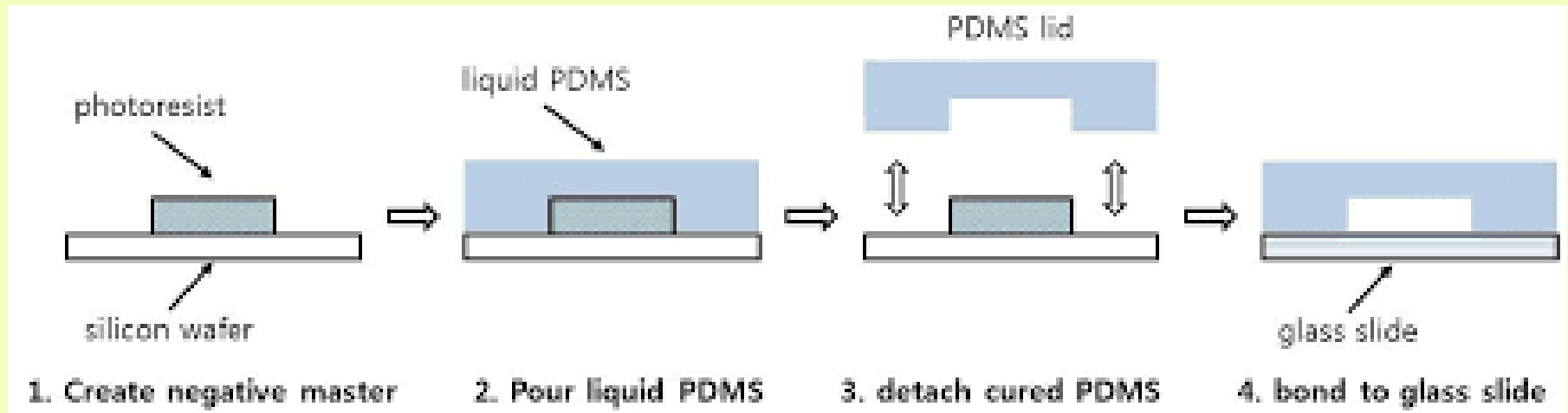
Микроанализаторы



Фотография анализатора ДНК in situ «IISA-Gene», на которой показаны модульные элементы, соединенные трубками.

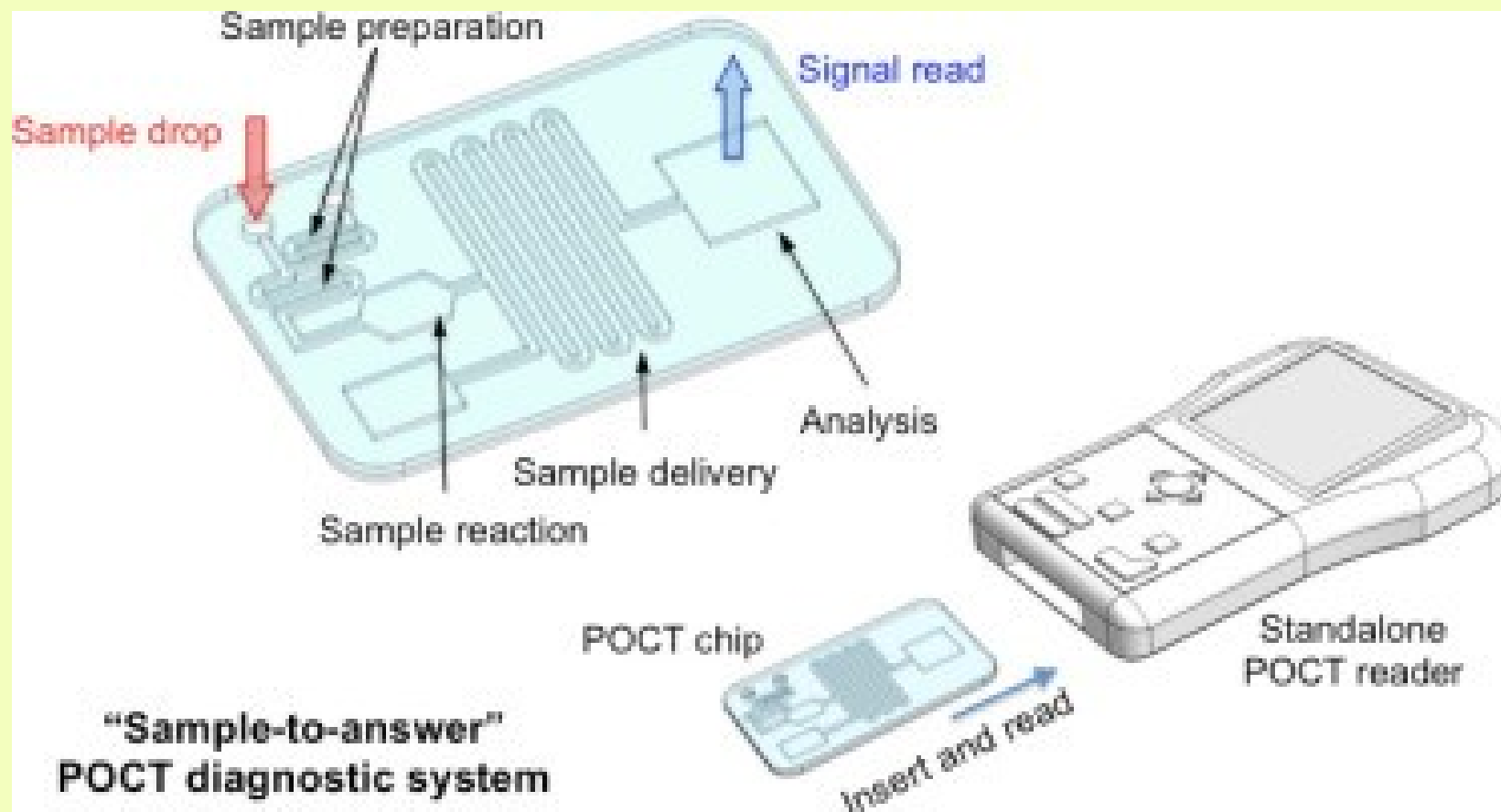
Микроанализаторы - изготовление

Процесс фотолитографии – подготовка отрицательного мастера

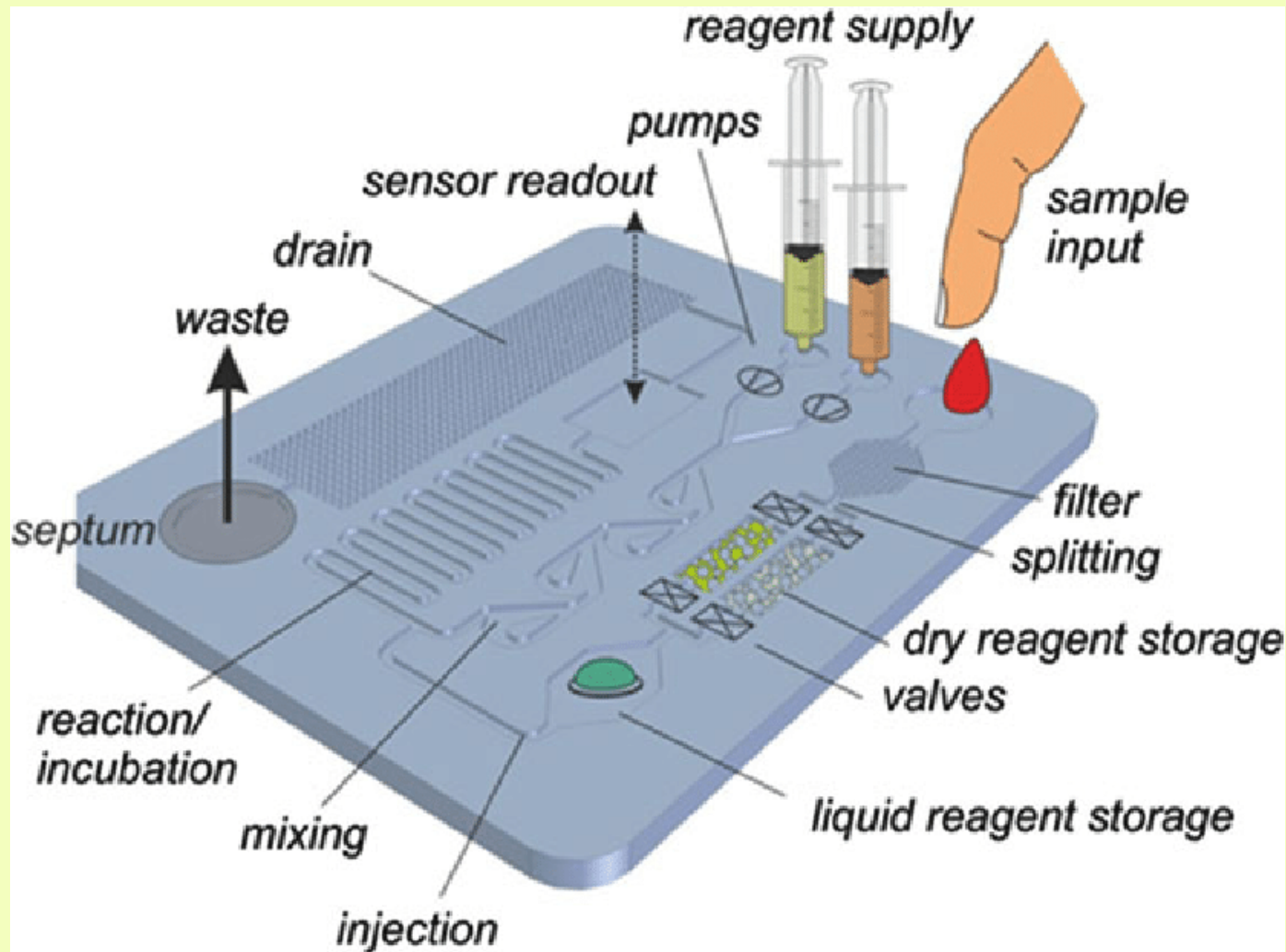


PDMF – полидиметилсилоксан

Микроанализаторы

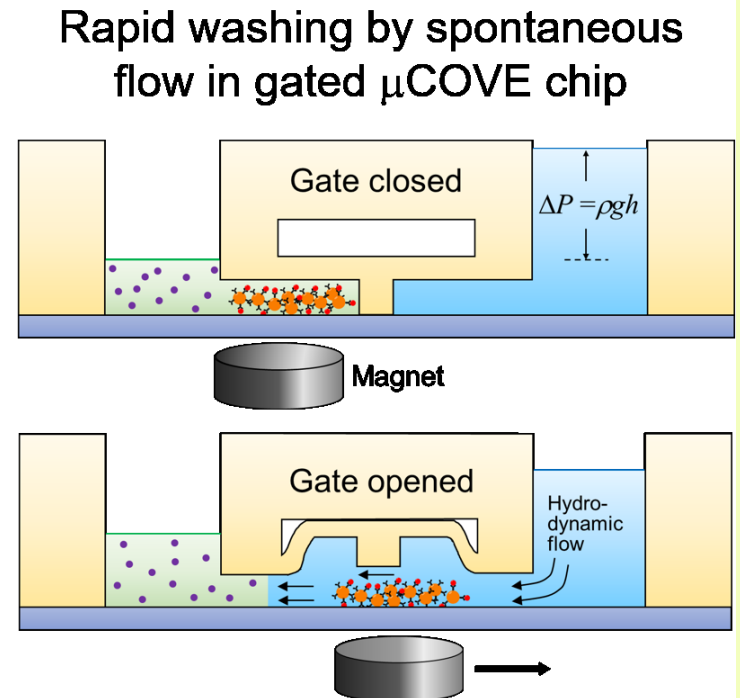
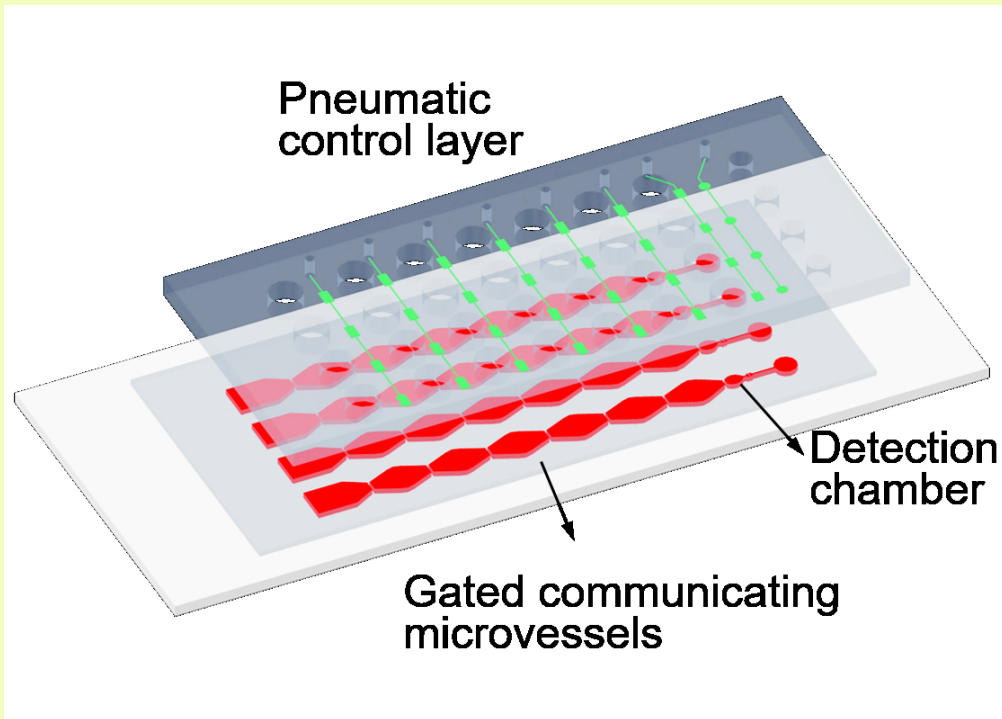


Микроанализаторы



Source: https://www.researchgate.net/figure/Lab-on-a-Chip-devices-for-point-of-care-applications-usually-comprise-a-number-of-passive_fig20_281080765

Микроанализаторы



Микроанализаторы

Лаборатория на чипе (LOC) может дать преимущества, особенно в зависимости от их применения. Типичные преимущества:

- низкий расход жидкости из-за небольшого внутреннего объема чипа, что полезно, например, для загрязнения окружающей среды (меньше отходов), более низкая стоимость дорогостоящих реагентов и меньшее количество жидкости пробы используется для диагностики.
- более высокая скорость анализа и контроля чипа и лучшая эффективность за счет короткого времени смешивания (короткие расстояния диффузии), быстрого нагрева (короткие расстояния, высокое соотношение поверхности стенки к объему жидкости, небольшая теплоемкость).

Микроанализаторы

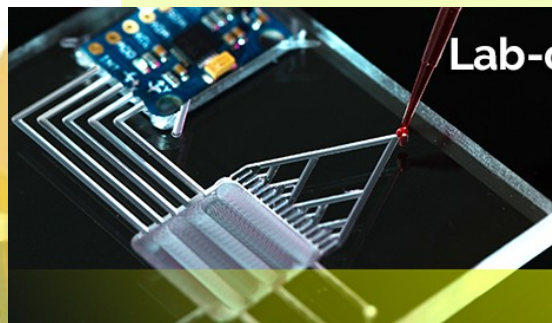
- лучший контроль процесса из-за более быстрого реагирования системы (например, терморегулятор для экзотермических химических реакций).
- компактность систем за счет большой интеграции функциональности и небольших объемов.
- массивное распараллеливание из-за компактности, что позволяет проводить анализ с высокой пропускной способностью.
- более низкие производственные затраты, позволяющие производить экономичные одноразовые чипы в массовом производстве.
- более безопасная платформа для химических, радиоактивных или биологических исследований из-за большой интеграции функций и низких объемов хранимых жидкостей и энергии.

Микроанализаторы

Volume 19 Number 3 7 February 2019 Pages 361–538

Lab on a Chip

Devices and applications at the micro- and nanoscale
rsc.li/loc



Lab-on-a-Chip & Microfluidics

2020

28-30 September

Virtual Conference

12th Annual

Спасибо за внимание

Thank you for
your attention

ISSN 1473-0197



ROYAL SOCIETY
OF CHEMISTRY | Celebrating
IYPT 2019

PAPER

Tony Jun Huang et al.
Plastic-based acoustofluidic devices for high-throughput,
biocompatible platelet separation