

А.Ю.Савочкин

Зам. начальника отдела проектов водоподготовки

АО «НПК Медиа́на-Фи́льтр»

savochkin@mediana-filter.ru

Вода для лабораторий. Стандарты и методы очистки.

Большинство лабораторий по всему миру ежедневно использует воду для самых разных целей, начиная с мытья посуды и заканчивая выполнением высокоточных анализов и постановкой тончайших экспериментов, на результат которых могут повлиять единичные молекулы посторонних веществ. Чтобы обеспечить надежное выполнение стоящих перед лабораторией задач и при этом минимизировать стоимость водоочистного оборудования и затраты на его эксплуатацию, качество воды должно точно соответствовать ее назначению. Поэтому для выбора оптимальной системы водоподготовки специалисты должны хорошо ориентироваться в стандартах качества воды и технологиях ее очистки.

В настоящей статье мы систематизировали эти вопросы, попутно разъяснив некоторые неточности в трактовке стандартов.

Стандарты

Виды стандартов

Требования к высокочистой воде лабораторного назначения установлены рядом международных и национальных стандартов, подразделяющих воду на типы в зависимости от назначения и качества.

Таблица 1. Нормативные стандарты на воду для лабораторий.

| Виды лабораторий | Организации, устанавливающие стандарты | Стандарты |
|----------------------------|---|--|
| Химические и аналитические | <u>Международные:</u> Международная организация по стандартизации (International Organization for Standardization, ISO). | ISO 3696:1987 |
| | Американское общество тестирования и материалов (American Society for Testing and Materials, ASTM International). | ASTM D1193-06 (2011) |
| | <u>Российские:</u> Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации СНГ. | ГОСТ 6709-97 «Вода дистиллированная». ГОСТ 52501-2005 «Вода для лабораторного анализа». |

| | | |
|--------------|---|---|
| Клинические* | <p><u>Международные:</u></p> <p>Институт клинических и лабораторных стандартов (The Clinical and Laboratory Standards Institute, CLSI, до 2005 г. – NCCLS).</p> <p>Коллегия американских патологов (College of American Pathologists, CAP).</p> | <p>Preparation and Testing of Reagent Water in Clinical Laboratory: proposed Guideline – Fourth Edition. CLSI document C3-A4 (ISBN 1-56238-610-7), 2006.</p> <p>Организация занимается аттестацией клинических лабораторий и предписывает использование стандартов CLSI (CAP Laboratory General Checklist, 2016).</p> |
|--------------|---|---|

* Отдельных стандартов для клинических лабораторий в России нет. Для питания клинических анализаторов используют воду Степени чистоты 2 по ГОСТ 52501-2005 и ISO 3696:1987.

Стандарты для химических и аналитических лабораторий

Стандарт ISO 3696:1987 подразделяет воду на три степени чистоты (Grade 1, 2, 3) и при контроле показателей качества ориентируется на простые классические методы анализа.

Таблица 2. Стандарт ISO 3696:1987.

| Параметры | Степень чистоты 1 | Степень чистоты 2 | Степень чистоты 3 |
|---|-------------------|-------------------|-------------------|
| Удельная электропроводность при 25 °С, мкСм/см, не более | 0,1 | 1 | 5 |
| Массовая концентрация веществ, восстанавливающих KMnO_4 (O), мг/дм ³ , не более | не норм. | 0,08 | 0,4 |
| Оптическая плотность при длине волны 254 нм, в кювете с толщиной поглощающего свет слоя 1 см, единиц оптической плотности, не более | 0,001 | 0,01 | не норм. |
| Массовая концентрация остатка после выпаривания при 110 °С, мг/дм ³ , не более | не норм. | 1 | 2 |
| Массовая концентрация оксида кремния (SiO_2), мг/дм ³ , не более | 0,01 | 0,02 | не норм. |
| рН при 25 °С | не норм. | не норм. | 5,0...7,5 |

Стандарт ASTM D1193-06 (2011) задает более жесткие требования к чистоте воды и охватывает больше показателей, для контроля которых регламентируется использование современных аналитических методов. Вода подразделяется на четыре типа (Type I, II, III, IV), каждый из которых – если необходимо по условиям применения воды – может быть еще разделен на подтипы А, В, С, в зависимости от содержания гетеротрофных бактерий и эндотоксинов.

Таблица 3. Стандарт ASTM D1193-06 (2011).

| Основные параметры | Тип I | Тип II | Тип III | Тип IV |
|--|---------|--------|---------|--------|
| Удельная электропроводность при 25 °С, МОм*см, не менее | 18,0 | 1,0 | 4,0 | 0,2 |
| рН при 25 °С | – | – | – | 5...8 |
| Общий органический углерод (ТОС), мкг/дм ³ , не более | 50 | 50 | 200 | – |
| Натрий, мкг/дм ³ , не более | 1 | 5 | 10 | 50 |
| Хлориды, мкг/дм ³ , не более | 1 | 5 | 10 | 50 |
| Общий кремний, мкг/дм ³ , не более | 3 | 3 | 500 | – |
| Дополнительные параметры | Тип А | Тип В | Тип С | |
| Гетеротрофные бактерии, КОЕ/мл, не более | 10/1000 | 10/100 | 100/10 | |
| Бактериальные эндотоксины, ЕЭ/мл, не более | 0,03 | 0,25 | – | |

Заметим, что вода типа III по стандарту ASTM имеет лучшие показатели по удельному сопротивлению, чем вода типа II, но худшие показатели по другим параметрам, что не совсем логично. Это противоречие сложилось исторически, поскольку первоначально для получения воды разных типов были прописаны разные технологические процессы.

Российский ГОСТ 52501-2005 является переводом ISO 3696:1987. Из него исключена вода степени чистоты 3, поскольку она практически полностью соответствует дистиллированной воде по ГОСТ 6709-97.

Чтобы не перегружать статью, сведем требования ГОСТов с некоторыми сокращениями в одну таблицу.

Таблица 4. Российские стандарты.

| Параметры | ГОСТ 52501-2005 | | ГОСТ 6709-97 |
|---|-------------------|-------------------|-----------------------|
| | Степень чистоты 1 | Степень чистоты 2 | Вода дистиллированная |
| Удельная электропроводность, мкСм/см, не более | 0,1 (25 °С) | 1 (25 °С) | 5 (20 °С) |
| Массовая концентрация веществ, восстанавливающих KMnO_4 (О), мг/дм ³ , не более | не опр. | 0,08 | 0,08 |
| Оптическая плотность при длине волны 254 нм, в кювете с толщиной поглощающего свет слоя 1 см, единиц оптической плотности, не более | 0,001 | 0,01 | не норм. |
| Массовая концентрация остатка после выпаривания, мг/дм ³ , не более | не опр. | 1 | 5 |
| Массовая концентрация оксида кремния (SiO_2), мг/дм ³ , не более | 0,01 | 0,02 | не норм. |
| Массовая концентрация хлоридов, мг/дм ³ , не более | не норм. | не норм. | 0,02 |
| рН | не норм. | не норм. | 5,4...6,6 |

Стандарт для клинических лабораторий

Стандарт CLSI подразделяет воду на шесть типов:

1. Вода реagentного качества для клинических лабораторий (Clinical laboratory reagent water, CLRW).
2. Специальная вода реagentного качества (Special reagent water, SRW).
3. Вода для питания оборудования (Instrument feed water, IFW).
4. Вода, поставляемая в качестве растворителя или реagentа изготовителем конкретного аналитического оборудования (Water supplied by a method manufacturer for use as a diluent or reagent).
5. Вода для питания автоклавов и для мойки (Autoclave and wash water applications).
6. Бутилированная очищенная вода (Commercially bottled purified water).

Конкретные показатели заданы только для воды CLRW.

Таблица 5. Стандарт CLSI – CLRW.

| Параметры | Значение |
|--|----------|
| Удельное сопротивление при 25 °С, МОм*см, не менее | 10 |
| Гетеротрофные бактерии, КОЕ/мл, не более | 10 |
| Общий органический углерод (ТОС), мкг/дм ³ , не более | 500 |
| Размер взвешенных частиц, мкм, не более | 0,22 |

Вода SRW должна полностью соответствовать воде CLRW. В зависимости от применения, требования к ней ужесточают: вводят более низкий предел ТОС, контроль нуклеиновых кислот, протеаз, нуклеаз, следовых концентраций металлов, эндотоксинов, углекислого газа.

Спецификация воды IFW задается исключительно техническими требованиями к оборудованию. Допускается использование воды CLSW, если это подтвердит изготовитель оборудования.

Вода, поставляемая изготовителем аналитического оборудования, также должна соответствовать техническим требованиям на это оборудование. Если им соответствует вода CLRW или SRW, то допустима замена на эти типы. Саму же поставляемую воду, согласно CLSI, не допускается использовать для других аналитических систем, если только лаборатория не проведет процедуру валидации.

Вода для питания автоклавов и для мойки описана в стандарте CLSI как очищенная до такого уровня, при котором неорганические, органические и механические примеси не оказывают загрязняющего воздействия.

Наконец, бутилированная очищенная вода специфицируется в зависимости от предполагаемого использования.

Часто упоминаемые в литературе, на сайтах и в рекламе производителей водоочистного лабораторного оборудования I, II и III типы воды по CLSI – это «отголосок» отмененного в 2006 году стандарта NCCLS. Можно считать, что SRW (как минимум) и CLRW соответствуют типу I по NCCLS, вода для автоклавов и мойки – типу III, вода для питания оборудования – если имеются в виду клинические анализаторы – должна соответствовать типу II.

Коллегия американских патологов (CAP), занимающаяся аккредитацией клинических лабораторий, как отмечалось выше, не выпускает своих стандартов, а предписывает использование воды, соответствующей стандарту CLSI.

Обобщенный стандарт на воду лабораторного назначения

Таким образом, существует достаточно много стандартов и разновидностей воды лабораторного назначения, во многом повторяющих друг друга, но вместе с тем имеющих существенные различия в системах классификации и показателях качества. Это может приводить к неоднозначной трактовке типов воды и к ошибкам в выборе установок. Поэтому в среде производителей оборудования и конечных пользователей сложился некий обобщенный стандарт, более унифицированно отражающий градации качества очищенной воды и «перекрывающий» все действующие стандарты как для аналитических и химических, так и для клинических лабораторий.

Согласно этому обобщенному стандарту, очищенную воду лабораторного назначения подразделяют на три типа в зависимости от степени чистоты, основным интегральным показателем которой является удельная электропроводность воды или обратная величина – удельное сопротивление:

Тип 1. Сверхчистая вода реагентного качества ($\geq 18 \text{ МОм} \cdot \text{см}$).

Тип 2. Вода аналитического качества ($> 1 \dots 10 \text{ МОм} \cdot \text{см}$).

Тип 3. Вода общелабораторного применения ($< 5 \text{ мкСм/см}$).

В таблице 6 мы обобщили все типы воды по действующим стандартам в привязке к этому ключевому показателю. Другие важные показатели качества – содержание общего органического углерода (ТОС), микроорганизмов, эндотоксинов (пирогенов) и пр. – не всегда четко и однозначно специфицируются у разных производителей лабораторного водоочистного оборудования, но, в принципе, совпадают с аналогичными показателями соответствующих типов воды по действующим стандартам.

Подчеркнем, что степень чистоты воды зависит исключительно от технологии ее очистки. Расхожее представление о том, что вода подразделяется на три упомянутых типа «согласно действующим стандартам ГОСТ Р 52501-2005, ISO 3639, ASTM D1193-06, CLSI, CAP» неверно.

Во-первых, типов воды по стандарту ASTM D1193-06 (2011) насчитывается не три, а четыре с тремя подтипами, по стандарту CLSI их шесть, по ГОСТ 52501-2005 – два, а стандарта CAP не существует.

Во-вторых, в разных стандартах требования к качеству воды, особенно наиболее чистой, существенно различаются (см. табл. 2-5). Собственно, сверхчистой является только вода типа I по ASTM D1193-06 (2011), имеющая удельное сопротивление $18 \text{ МОм} \cdot \text{см}$ при $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Наиболее чистые типы воды по всем остальным стандартам имеют удельное сопротивление при той же температуре всего лишь $10 \text{ МОм} \cdot \text{см}$, что характерно для воды аналитического качества.

Таблица 6. Обобщенный стандарт на лабораторную воду

| Типы воды по обобщенному стандарту | Уд. сопр., МОм*см (25 °С) | Соответствующие типы воды по действующим стандартам | Применение |
|---------------------------------------|---------------------------|---|--|
| Сверхчистая Тип 1 | 18,18 | Тип I по ASTM D1193-06 (2011) с дополнительной очисткой от ТОС. | Электротермическая атомно-абсорбционная спектроскопия, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, детектирование следов металлов. |
| | > 18 | Тип I по ASTM D1193-06 (2011). | Высокоэффективная жидкостная хроматография, газовая хроматография, атомно-адсорбционная спектроскопия, ПЦР-диагностика, ЭКО, геномная инженерия. |
| Аналитического качества Тип 2 | > 10 | Тип I по ASTM D1193-06 (2011). Степень чистоты 1 по ISO 3696:1987 и ГОСТ 52501-2005. CLRW и SRW по CLSI. | Анализ микропримесей в воде, атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой, ионная хроматография, ополаскивание посуды для критических применений. |
| | > 1 | Тип II по ASTM D1193-06 (2011). Тип III по ASTM D1193-06 (2011) с дополнительной очисткой от кремния и при необходимости от ТОС. Степень чистоты 2 по ISO 3696:1987 и ГОСТ 52501-2005. CLRW и SRW по CLSI. | Альтернатива бидистилляту, питание клинических анализаторов, хроматографов, генераторов чистых газов, радиоиммунный анализ, приготовление реагентов. |
| Общелабораторного применения Тип 3 | > 0,2 | Тип IV по ASTM D1193-06 (2011). Степень чистоты 3 по ISO 3696:1987. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-97. | Альтернатива дистилляту, приготовление воды типа 1, питание моечных машин, автоклавов, стоматология, мойка посуды, приготовление некритических растворов. |

Методы очистки

До недавнего времени основным методом приготовления высокочистой воды была дистилляция. Метод не утратил и не утратит своего значения, в особенности для приготовления инъекционной воды, но он имеет ряд ограничений.

Во-первых, получаемая вода имеет очень высокую себестоимость, обусловленную расходом электроэнергии на испарение и охлаждающей воды на последующую конденсацию.

Во-вторых, дистилляцией, даже многократной, невозможно получить сверхчистую воду. Достигнутый предел – так называемая «вода Кольрауша», полученная путем 42 последовательных перегонок и имевшая удельное сопротивление при 25 °С 16,4 МОм*см.

Современный подход к производству воды высокой степени очистки основан на сочетании нескольких физико-химических процессов, последовательно удаляющих из воды примеси различных фазово-дисперсных состояний и при этом не изменяющих ее фазовое состояние. Вследствие этого себестоимость резко снижается по сравнению с дистилляцией, а достигаемая степень очистки становится на порядки выше и приближается к теоретическому пределу.

Таблица 7. Сравнение лабораторных дистилляторов и современных комбинированных установок

| Характеристики | Лабораторные дистилляторы | Лабораторные бидистилляторы | Современные установки |
|--|---------------------------|-----------------------------|-----------------------|
| Качество получаемой обессоленной воды | | | |
| Удельная электропроводность, мкСм/см | 5 | 1,0...2,0 | 0,055...0,2 |
| Расход на 1 л получаемой обессоленной воды | | | |
| Вода питьевого качества, л | 25 | 30 | ≤ 2,5 |
| Электроэнергия, кВт*ч | 0,75 | 1,5 | ≤ 0,004 |

Принципиальная технологическая схема очистки воды в современных комбинированных лабораторных установках изображена на рис.1.

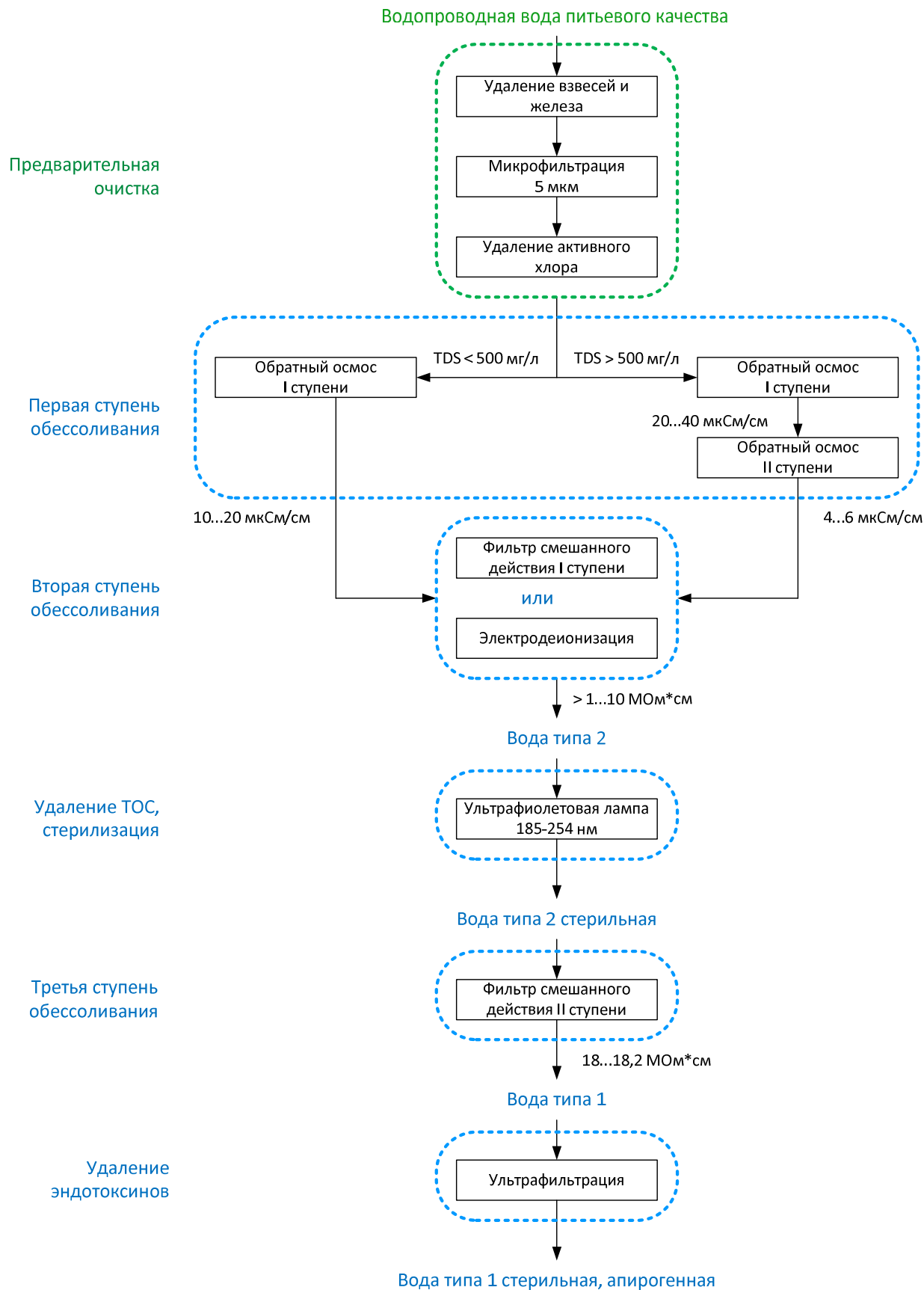


Рис.1. Принципиальная технологическая схема очистки воды в современных лабораторных установках

Основную часть затрат при эксплуатации современных комбинированных установок водоочистки для лабораторий составляет стоимость расходных картриджей, в первую очередь – ионообменных фильтров смешанного действия (ФСД) первой ступени. Поэтому первой ступенью обессоливания всегда является обратный осмос. Обратноосмотические мембраны удаляют из воды более 95% ионных примесей и служат при благоприятных условиях несколько лет. Однако исходная вода для обратного осмоса должна по ряду показателей быть значительно чище питьевой. Различие требований показано в таблице 8.

Таблица 8. Требования к питьевой воде и к исходной воде для обратного осмоса

| Показатель | Питьевая вода | Исходная вода для обратного осмоса |
|----------------------|----------------|------------------------------------|
| Коллоидные примеси | Не нормируются | Коллоидный индекс не более 5 |
| Мутность, мг/л | Не более 1,5 | Не более 1,0 |
| Железо, мг/л | Не более 0,3 | Не более 0,1 |
| Марганец, мг/л | Не более 0,1 | Не более 0,05 |
| Свободный хлор, мг/л | 0,3-0,5 | Не более 0,1 |
| Жесткость, мг-экв/л | Не более 7 | Не более 0,3* |

* Применяется для промышленных установок. Для лабораторных установок допускается жесткость исходной воды до 4,5 мг-экв/л. При более высокой жесткости установка тоже будет работать, но рекомендуется установить на входе умягчитель.

Зная состав исходной воды, можно легко подобрать подходящий блок предварительной очистки (БПО). Но обычно состав исходной воды у конечного пользователя заранее неизвестен, в том числе потому, что установки часто продаются через дилерскую сеть. В России ситуация осложняется тем, что водопроводная вода более чем в 30% случаев не соответствует даже питьевым нормам. Поэтому правильным подходом, в особенности для нашей страны, является разумная избыточность БПО, причем эта избыточность должна быть тем выше, чем более высокие требования предъявляются к получаемой обессоленной воде (т.е. чем более сложный и дорогой блок обессоливания следует за БПО). Исходя из этого, БПО по умолчанию включает механические фильтры с зернистой загрузкой для удаления взвесей, в том числе окисленного железа, микрофильтр с рейтингом 5 мкм для снижения коллоидного индекса и угольный фильтр для удаления активного хлора. Если вода имеет высокую жесткость (более 5 мг-экв/л), то рекомендуется добавлять в состав БПО автоматический фильтр умягчения, в особенности, если блок обессоливания включает модуль электродеионизации (ЭДИ). Если же исходная вода содержит растворенное двухвалентное железо и не содержит растворенного кислорода или активного хлора (это характерно для подземных вод, подаваемых в водопроводную сеть непосредственно из скважин без очистки), то на входе необходимо ставить полноценную систему обезжелезивания, состоящую, например, из аэрационной колонны и автоматического засыпного фильтра. Без ввода окислителя (воздуха или гипохлорита натрия) растворенное железо удалить невозможно.

Удельная электропроводность пермеата обратного осмоса зависит от содержания в исходной воде растворенных солей (TDS, или total dissolved salts) и углекислого газа. Для вод с низким солесодержанием (менее 500 мг/л) достаточно одной ступени осмоса. Для вод с более высоким солесодержанием рекомендуется использовать двухступенчатый осмос.

Пермеат после одной ступени осмоса на мембранах типоразмера 1812 имеет характерную удельную электропроводность на уровне 10-20 мкСм/см, после двух ступеней – 4-6 мкСм/см. Сравнительно высокая удельная электропроводность после двухступенчатого осмоса обуславливается растворенным углекислым газом, который не задерживается на мембранах. В зависимости от состава исходной воды, концентрация CO_2 в пермеате может достигать десятков мг/л, тогда как концентрация других ионов (в основном, это NaCl) не превышает единиц мг/л. Растворенный углекислый газ в больших концентрациях является основным фактором, снижающим ресурс ФСД (ионообменного фильтра смешанного действия).

Удаление углекислого газа в промышленных установках обратного осмоса производится путем подщелачивания исходной воды, при котором молекулярно-растворенный CO_2 переходит в HCO_3^- и удаляется на мембранах, как любой другой ион. В лабораторных установках точно отдозировать подщелачивающий агент весьма затруднительно. Поэтому на углекислый газ в пермеате либо «закрывают глаза», либо используют для декарбонизации очень дорогие мембранные дегазаторы. В результате мембранной дегазации удельная электропроводность пермеата после второй ступени осмоса снижается до 1,7 – 2 мкСм/см.

На рис.1 не показано получение воды типа 3 (≤ 5 мкСм/см). Дело в том, что пермеат обратного осмоса в подавляющем большинстве случаев имеет удельную электропроводность >5 мкСм/см, а после дополнительного обессоливания на ионообменном фильтре смешанного действия (ФСД) – всегда менее 1 мкСм/см, что характерно для воды 2 типа. Поэтому в установках, построенных на сочетании обратного осмоса и ионного обмена, в качестве воды 3 типа фигурирует на самом деле либо пермеат, что во многих случаях устраивает конечного пользователя, либо вода 2 типа. А производить воду со стабильной удельной электропроводностью 5 мкСм/см можно, строго говоря, только методом дистилляции (именно поэтому она и называется дистиллированной).

В ФСД для получения воды 2 типа загружают иониты промышленного класса. Удельное сопротивление фильтрата после ФСД первой ступени на протяжении 75-80% фильтроцикла превышает 12-15 МОм*см, потом плавно снижается до 1,5-2 МОм*см и далее быстро увеличивается до исходного значения.

Иногда вместо ФСД первой ступени применяют электродеионизацию. Модули ЭДИ дороги, но они резко снижают эксплуатационные затраты на сменные картриджи. Если концентрация углекислого газа в пермеате обратного осмоса, поступающем на модуль ЭДИ, не превышает 5 мг/л, фильтрат после модуля ЭДИ имеет удельное сопротивление:

- в установках с одной ступенью осмоса – более 10 МОм*см;
- в установках с двумя ступенями осмоса – до 17 МОм*см.

Если же содержание углекислого газа в пермеате велико, то удельное сопротивление фильтрата после ЭДИ резко снижается, в отдельных случаях ($\text{CO}_2 \sim 50$ мг/л) до 0,3 – 0,5 МОм*см. Тем не менее, применение ЭДИ экономически оправдывает себя даже в этих случаях.

Если необходимо получить воду 1 типа, используют двухступенчатое обессоливание: на первой ступени – ФСД с ионитами промышленного класса или ЭДИ, на второй ступени – ФСД со специальными ионитами для сверхчистой воды. ФСД первой ступени заменяют сравнительно часто, ресурс ФСД второй ступени на несколько порядков выше.

При необходимости достижения микробиологической чистоты и снижения ТОС в схему включают ультрафиолетовую лампу с двойной длиной волны: 185 нм для разрушения ТОС и 254 нм для стерилизации. Поскольку разрушение ТОС происходит с образованием углекислого газа, понижающего удельное сопротивление воды, после лампы всегда ставят ФСД для сверхчистой воды. Для дополнительного удаления ТОС в схему иногда включают финишные картриджи со смесью специального активированного угля и сверхчистого анионита.

На выходе из установки обычно устанавливают стерилизующий микрофильтр с размером пор 0,1– 0,22 мкм.

Для удаления эндотоксинов, представляющих из себя структурные компоненты определённых бактерий, т.е., по сути, мельчайшие частички, используют финишную ультрафильтрацию с рейтингом 5 – 15 кДа.

Заключение

Чтобы организовать в своих лабораториях оптимальные системы водоснабжения, конечные пользователи должны хорошо ориентироваться в стандартах качества воды и уметь выбирать из всего многообразия выпускаемых установок именно те, которые наилучшим образом подходят для решения конкретных задач. Это тем более важно, что переход к каждому следующему типу более чистой воды требует применения дополнительных ступеней очистки и, соответственно, повышает стоимость оборудования и его эксплуатации. В статье мы систематизировали действующие международные и российские стандарты на лабораторную воду и соотнесли их с общепринятым обобщенным стандартом, определяемым возможностями применяемых технологий.

Согласно обобщенному стандарту, вода разделяется на три основных типа, в зависимости от степени чистоты: общелaborаторного применения, аналитического качества и сверхчистая. Такая градация охватывает все типы воды, описанные в стандартах для химических, аналитических и клинических лабораторий, а также все возможные варианты технологических схем очистки воды в современных лабораторных установках.

Что касается технологий водоочистки, то на современном уровне развития техники оптимальным методом обессоливания является комбинация обратного осмоса и ионного обмена. По сравнению с традиционными дистилляторами, комбинированные установки тратят в 10 раз меньше воды, почти в 200 раз меньше электроэнергии и позволяют получать воду с чистотой, близкой к теоретически возможной.