

Лекція 7

Тема. Організація системи екоаналітичних спостережень та контролю.

План.

1. Основні технологічні процедури екоаналітичного контролю.
2. Типовий технологічний цикл.
 - 2.1. Вибір місця контролю забруднення і пошук його джерела з метою первинної оцінки та / або відбору проб.
 - 2.2. Відбір проб об'єктів забрудненого НС.
 - 2.3. Стабілізація, зберігання і транспортування проб для аналізу.
 - 2.4. Підготовка проб до аналізу в лабораторії.
 - 2.5. Кількісний аналіз проб забруднених об'єктів довкілля.
 - 2.6. Обробка, оцінка та представлення результатів контролю.

1. Основні технологічні процедури екоаналітичного контролю.

Відповідно до сформованого типового алгоритму (послідовності операцій) екоаналітичного контролю хімічних параметрів і фізичних факторів (ФФ) впливу на навколишнє середовище можна виділити основні технологічні процедури контролю, до яких відносяться:

- визначення контрольованого об'єкта (уточнення джерела забруднення) за наявними скаргами, документами або відповідно до отриманої заяви (наприклад, вихідний колектор стічних вод підприємства, що скидає їх у поверхневу водойму);
- первинне обстеження об'єкта (**рекогносцирування**) у формі вибіркового короткотермінового спостереження за ним з уточненням показників забруднення (ідентифікація), а також місця розташування, меж, зовнішніх проявів неблагополуччя та визначенням точок або зон подальшого дослідження/перевірки (наприклад, якісні попередні дослідження і напівкількісне вимірювання складу стічних вод «на місці» за найбільш шкідливими чи небезпечними ЗР і інтенсивно діючими ФФ);
- формування інформаційної моделі контрольованого об'єкта (наприклад, складання переліків контрольованих в стічних і природних водах ЗР і впливаючих на них ФФ, встановлення граничних значень рівнів їх фіксування або вимірювання із заданою вірогідністю і з прив'язкою до «місця», розробка архітектури майбутньої геоінформаційної системи – ГІС), а також планування експерименту з вивчення стану і динаміки контрольованого об'єкта (наприклад, складання плану-графіка вимірювань вмісту ЗР у стічних водах «на місці» або відбору їх проб для подальшого лабораторного аналізу);

Для акумулювання й узагальнення інформації розроблені і функціонують комп'ютерні бази даних, поєднані з певними аналітичними засобами для роботи з

просторовою інформацією, — **географічні інформаційні системи (ГІС)**. Отримані дані дають уявлення про стан довкілля та основні процеси, які в ньому відбуваються, за станом на певний поточний час.

– тривалі (систематичні) спостереження за об'єктом контролю (наприклад, безперервне або дискретне вимірювання концентрацій ЗР у стічних водах за спланованими показниками з відбором проб або без нього) і оцінка стану контрольованого об'єкта в цілому (зіставлення з нормами або раніше проведеними вимірами і можливе розділення по категоріях стічних вод за одержаними даними) за період спостережень;

– прогнозування зміни стану об'єкта контролю на основі інформаційної моделі (ГІС) і експериментально отриманих емпіричних даних в залежності від передбачуваних змін зовнішніх умов (наприклад, збільшення або зменшення забруднення вод із зміною потужності виробництва, введення додаткового очищення, заміни технологій виробничих процесів, замкнутого водообігу і т.д.);

– обробка і представлення отриманої інформації в зручній і зрозумілій формі та доведення її до споживача (звіт за результатами обстеження, представляється керівництву підприємства або замовнику, наприклад, в контрольну державну службу або в місцеву адміністрацію, або для громадської публікації і т.д.).

Результати даних процедур дозволяють виконати **основні завдання екомоніторингу** – оцінити показники стану і цілісності екосистеми (наприклад, поверхневого водного об'єкта, куди скидаються стічні води), виявити причини зміни показників контрольованого об'єкта і спрогнозувати наслідки виявлених змін, а головне – намітити і визначити коригувальні заходи, тобто створити передумови для виправлення виникаючих негативних ситуацій до того, як буде завдано ще більшої шкоди (наприклад, аварійний скид забруднених стічних вод, здатний знищити всю біоту водойми).

2. Типовий технологічний цикл

В рамках зазначених процедур зазвичай здійснюються декілька технологічних операцій, виконання та повторення яких і становить розглянутий далі **типовий технологічний цикл** екоаналітичного контролю.

Типовий технологічний цикл екоаналітичного контролю забруднень навколишнього середовища зводиться до певного набору основних операцій у певній послідовності їх виконання (етапи циклу), які в загальному вигляді полягають у наступному:

- пошук джерела (вибір місця контролю) забруднення або шкідливого впливу;
- його первинна оцінка «на місці» і / або відбір проб;
- підготовка проб до їх транспортування і зберігання та доставка до місця аналізу;
- підготовка проб до аналізу безпосередньо в лабораторії;
- кількісний аналіз проб в лабораторних умовах;
- обробка та представлення результатів аналізу з оцінкою показників правильності та достовірності отриманих результатів;
- планування наступного циклу контролю.

2.1. Вибір місця контролю забруднення і пошук його джерела з метою первинної оцінки та / або відбору проб

Місце для первинної оцінки або відбору проби вибирається відповідно мети аналізу і на підставі уважного вивчення всієї наявної попередньої інформації (документації), а також натурального дослідження місцевості або контрольованого об'єкта, причому повинні враховуватися всі обставини, які могли б вплинути на склад взятої проби або результат первинної оцінки наявності та рівня забруднення. Залежно від виду аналізованого середовища дана процедура має деякі особливості.

При пошуку точок відбору проб **води** з поверхневих **природних джерел** особливо уважно треба обстежити притоки річки та можливі джерела забруднення вище за течією від передбачуваного місця первинної оцінки або пробовідбору. Місце відбору проб **стічних вод** оцінюється і вибирається тільки після детального ознайомлення з технологією виробництва, споживанням і скиданням води, місцем розміщення цехів об'єкта, системою його каналізації, призначенням і роботою окремих елементів систем очищення і т.д.

Створи відбору та оцінки проб встановлюють на водоймах приблизно в 1 км вище найближчого за течією пункту водокористування (водозабір для питного водопостачання, місця купання, організованого відпочинку, територія населеного пункту), а на непроточних водоймах і водосховищах – в 1 км в обидва боки від пункту водокористування.

Пошук і вибір місця відбору, а також первинної оцінки проб **повітря** (як і інших середовищ) проводять в передбачуваних зонах максимального забруднення навколишнього природного середовища (наприклад, в «факелі» викиду і в зонах його можливого проходження на відстані до об'єкту від сотень метрів до кількох кілометрів, зазвичай на висоті 1,5 метра від землі)

або безпосередньо поблизу знаходження (скупчення) людей та інших біоб'єктів, для яких даний викид може виявитися шкідливим або небезпечним.

У **робочій зоні** проби повітря слід відбирати в місцях постійного або максимально тривалого перебування людей, при характерних виробничих умовах з урахуванням особливостей технологічного процесу (безперервний, періодичний), кількості (рівня) та фізико-хімічних властивостей, а також класу небезпеки і біологічної дії хімічних забруднюючих речовин (ЗР), що виділяються, або фізичних факторів впливу, температури і вологості навколишнього середовища. Вибір місця відбору проб повітря в робочій зоні зазвичай більш складний, ніж проб атмосфери в населених місцях або в навколишньому природному середовищі у зв'язку з насиченістю робочого приміщення потенційними джерелами шкідливого впливу (забруднення).

Місця для відбору проби повітря в робочій зоні вибирають з урахуванням технологічних операцій, при яких можливе найбільше виділення в повітря робочої зони шкідливих речовин, наприклад:

- біля апаратури і агрегатів в період найбільш активних хімічних, термічних та інших процесів в них;
- на ділянках завантаження і вивантаження речовин, затарювання готової продукції;
- на ділянках «внутрішнього» транспортування сировини, напівфабрикатів та продукції;
- на ділянках розмелу і сушіння сипучих матеріалів і речовин; у найбільш вірогідних джерел виділень при перекачуванні рідин і газів (насосні, компресорні) та ін.;
- у місцях відбору технологічних проб, необхідних для цілей технічного аналізу.

Періодичність відбору проб повітря для кожної речовини в кожній обраній точці встановлюють індивідуально залежно від часу перебування персоналу на робочому місці, від характеру контролюваного технологічного процесу. Часто враховують властивості речовин (факторів) та їх небезпеки, встановлюючи при виробничому контролі наступну періодичність відбору та аналізу проб: для 1-го класу – не рідше одного разу на 10 днів, для 2-го – не рідше, ніж щомісяця, а для 3-го і 4-го – не рідше, ніж один раз на квартал.

При виборі місць відбору проб **грунту** і їх первинної оцінки зазвичай враховують два головних параметри: 1) «ключову» ділянку, що є найменшою геоморфологічною одиницею ландшафту і в достатній мірі відображає генезис (тип, підтип) властивостей ґрунтів, і 2) розмір (площу) «елементарної» ділянки, з якої відбирають змішаний ґрунтовий зразок, що відображає

середній рівень забруднення ґрунту. «Елементарні ділянки» виділяють в межах ключової ділянки, розміри їх залежать від відстані до джерела забруднення ґрунту. Зазвичай керуються правилом: «чим далі від джерела, тим більше повинна бути площа елементарної ділянки». При сильному забрудненні навколо потужних підприємств в напрямку пануючих вітрів територію обстежують на відстані до 20-30 км, а в напрямку найменшої повторюваності і сили вітрів – приблизно в 2 рази менше.

В операцію «пошуку джерела» або місця пробовідбору часто також включається завдання **ідентифікації забруднюючої речовини** (встановлення її природи, розшифровка складу основних компонентів суміші). За відсутності технічної можливості або необхідності в ідентифікації воно повинно замінюватися більш простим завданням **виявлення**, тобто підтвердженням факту наявності забруднюючої речовини в середовищі. У випадку визначення шкідливого фізичного чинника доцільно відразу проводити кількісний вимір його рівня.

Ці завдання повинні вирішуватися максимально **експресно** (тобто за мінімальний проміжок контрольного часу), що зіставляється з часом пробовідбору. Від швидкості первинної оцінки при виявленні джерела забруднення або впливу шкідливого ФФ залежить не тільки тривалість (а отже, і економічність) вищевказаних процедур, але часто і безпека персоналу (у разі аналізу «супертоксиантів», радіації та інших особливо шкідливих хімічних речовин і факторів, а також при обстеженні особливо небезпечних виробничих та інших об'єктів).

Характер роботи технічного засобу контролю в режимі визначення по можливості повинен бути безперервним або хоча б періодичним, але з мінімальним часом паузи між повторюваними циклами аналізу.

Методи та технічні засоби, які використовуються, мають виявляти максимально **специфічно** (тобто вибірково відносно шуканих ЗР або ФФ – на фоні заважаючих домішок або інших наявних факторів). У випадку ідентифікації вимога про специфічність засобу замінюється вимогою, щоб технічний засіб був **селективним**, тобто здатним одночасно (або послідовно) розрізняти в аналізованому середовищі кілька навіть схожих за властивостями речовин (факторів).

Ще однією значущою характеристикою засобу виявлення є також його **чутливість**, тобто здатність фіксувати мінімально можливі концентрації ЗР або рівні ФФ. Це властивість методу екоаналітичного контролю поряд з експресністю і специфічністю входить в класичну «тріаду» найважливіших властивостей засобів контролю.

Якщо при проведенні процедури визначення сигнал про наявність ЗР або ФФ відсутній, необхідно якомога раніше (для безпеки та економії часу) прийняти рішення про здійснення контролю в іншому місці за тим ж показником (або перенастроювання засобу – заміні індикаторного елемента на іншу речовину або фактор).

При ідентифікації **головною характеристикою** технічного засобу все ж є його **селективність** (навіть на шкоду чутливості), хоча її час теж має значення. Необхідно також відзначити, що завдання ідентифікації «на місці» є сьогодні одним із найскладніших. Зазвичай ідентифікацію проводять у стаціонарній лабораторії з арсеналом сучасних технічних засобів.

Не вдаючись в особливості характеристик засобів, при неавтоматичному («ручному») режимі виявлення зазвичай використовуються **портативні** («найпростіші») **засоби експресного контролю** (для повітря – це індикаторні трубки, експрес-тести на основі індикаторних папірців або плівок, інші індикаторні елементи; для води та витяжок з ґрунту – це тести або тест-комплекти, а також мікро-(міні) портативні переносні лабораторії з спрощеним (зазвичай якісними або напівкількісними) операціями аналізу.

Для автоматичного визначення зазвичай застосовують малогабаритні **сенсори** та інші чутливі елементи – пристрої, що володіють властивостями швидкодіючого первинного перетворювача контрольованого параметра навколишнього середовища в аналітичний сигнал (зміна забарвлення, перепад електричного струму, напруги або іншого фіксованого показника), тобто є **сигналізаторами**. Виконавши завдання виявлення (або ідентифікації) ЗР, засоби видають інформацію, необхідну для прийняття рішення про проведення наступної операції – пробовідбору.

2.2. Відбір проб об'єктів забрудненого НС.

Відбір проб - дуже суттєвий етап у технологічному циклі екоаналітичного контролю, так як результати навіть найточнішого (і дорогого) аналізу втрачають всякий сенс при неправильно проведеному пробовідборі. Помилки, що виникають внаслідок неправильного відбору проб, надалі виправити, як правило, не вдається. Тому достовірність і точність наступного аналізу в значній мірі залежать від правильності вибору способу і ретельності проведення відбору проб.

Для отримання достовірної та надійної інформації про вміст ЗР пробовідбір повинен здійснюватися так, щоб аналізовані зразки були **«репрезентативними»** (представницькими) для природних об'єктів. Репрезентативними прийнято вважати такі проби:

- є характерними для даного природного об'єкта в даному місці відбору в даний час;
- вміст визначуваних інгредієнтів не змінюється при відборі проб, їх зберіганні і транспортуванні до місця аналізу. Іншими словами, співвідношення матриці і аналізованих компонентів (інгредієнтів) повинно залишатися постійним як в загальній масі вихідного матеріалу, так і у взятій пробі;
- об'єм чи маса проби повинні забезпечити виконання аналізу.

Іноді (при дуже низьких концентраціях ЗВ в середовищі) у процесі відбору проб визначувану речовину доводиться відділяти від матриці з метою її **концентрування**. Такі процедури (збагачення проби, концентрування визначуваної ЗВ) особливо корисні при відборі проб повітря, рідше – води, але не можуть бути рекомендовані для матриць складного і невідомого складу (наприклад, ґрунтів).

В складних умовах дуже важливий вибір адекватного способу пробовідбору, який визначається, насамперед, агрегатним станом аналізованих речовин і середовищ, а також іншими фізико-хімічними властивостями. Вибір способу відбору проби повинні проводити досвідчені, кваліфіковані працівники, краще за все ті, які несуть відповідальність за наступний аналіз та оцінку його результатів. Умови, яких необхідно дотримуватися при пробовідборі, настільки різноманітні, що не можна дати детальних рекомендацій для всіх випадків і у відповідності з усіма вимогами. Тому тут наводяться лише найважливіші загальні принципи і правила.

Відповідно до мети аналізу застосовують **разовий** або **серійний** пробовідбір. При разовому відборі пробу беруть один раз в певному місці і розглядають результат одного аналізу. Цей спосіб застосовується в рідкісних випадках, коли результатів одного аналізу достатньо для узагальнення про якість досліджуваного середовища (при сталості його властивостей, наприклад в глибинних ґрунтових водах, або в разі первинних польових оцінок). У більшості випадків застосовують серійний відбір проб. При аналізі серії проб визначається зміна вмісту спостережуваних компонентів з урахуванням їх місця знаходження, часу відбору або обох цих факторів. В результаті отримують відповідну кількість результатів, які статистично обробляють і оцінюють. Отримані дані є більш правильними в порівнянні з результатами разового відбору, а їх точність залежить від числа проб у серії.

Проби поділяються на **прості** і **змішані**. Просту пробу отримують шляхом одноразового відбору всієї необхідної кількості зразка аналізованого середовища. Аналіз простої проби дає відомості про склад середовища в даний момент в одному місці. Змішану пробу отримують, об'єднуючи прості

проби, взяті в одному і тому ж місці через певні проміжки часу або відібрані в різних місцях досліджуваного об'єкта. Така проба повинна характеризувати середній склад середовища або усереднений за часом склад або, нарешті, «перехресний» середній склад з урахуванням, як місця, так і часу. Її отримують змішуванням рівних частин простих проб, узятих через рівні проміжки часу в такій кількості, щоб остаточний об'єм змішаної проби відповідав вимогам аналізу. Однак цей простий спосіб придатний тільки в тому випадку, якщо всі точки досліджуваного об'єкта рівноцінні, а його динаміка рівномірна. Якщо ж це не так, то готують середню пропорційну пробу з різних об'ємів (кількостей) проб, узятих через рівні проміжки часу, або ж з рівних об'ємів проб, узятих через різні інтервали часу, але таким чином, щоб їх об'єм або число відповідали місцевим коливанням (змінам) досліджуваних властивостей. Середня проба тим точніше, чим менші інтервали між окремо взятими пробами, що її складають. Найкращий результат усереднення можна отримати, автоматизуючи безперервний відбір проб.

Змішану пробу не рекомендується відбирати за період часу, що перевищує добу. Її не можна застосовувати при визначенні компонентів або характеристик середовища, легко піддаються змінам (наприклад, для води – розчинені гази, рН тощо).

Для відбору проб **газів і парів** найбільш часто застосовують режими аспірації з поглинанням парів домішок у відомому і, бажано, мінімальному об'ємі рідини.

Для відбору проб **рідини** часто застосовують як класичний спосіб безпосереднього відбору в пробовідбірній ємності, так і примусовий проточний режим з використанням прийомів, заснованих на динамічній сорбції (виділенні) домішки з потоку рідини на сорбент або через напівпроникну мембрану, фільтр та ін.

Для відбору проб з **поверхонь** застосовують відділення частини (порції або фракції) контрольованого об'єкта у вільну ємність (з бажаним виміром маси або об'єму зразка) або, у ряді випадків, – специфічні процедури «змивів» з твердих і інших поверхонь, які не відокремлюються від основної матриці досліджуваних об'єктів.

Важливо, щоб кількісні параметри будь-якої проби фіксувалися досить **точно** (тобто з мінімальною похибкою вимірювання), а сам пробовідбір був максимально **експресним** (наприклад, для повітря – зазвичай не більше 20-30 хв, а в робочій зоні – 15 хв.). Поглинальні посудини і ємності повинні герметично з'єднуватися із водяним насосом або просто щільно закриватися (щоб уникнути зміни умов пробовідбору, втрати частини проби або її

забруднення сторонніми речовинами), а також бути чистими. Важлива також **гомогенність** (однорідність) проби відібраного матеріалу (або потоку середовища). Рекомендується відбирати кілька однакових проб (мінімально 2-3, а в робочій зоні – до 5) в одній і тій же точці пробовідбору. Іноді доводиться ділити взятую пробу на кілька частин для подальших аналізів в різних лабораторіях або для збереження (поступової витрати). У цьому випадку її об'єм чи маса повинні бути досить значними (літри, кілограми). У будь-якому випадку кількість проби повинна бути достатньою (відповідно до застосовуваної методики аналізу).

Всі вимірювані характеристики проби (маса, об'єм, час і місце відбору), а також вихідні кліматичні та інші робочі умови, повинні **ретельно** протоколюватися.

При наявності в середовищі одночасно декількох шкідливих ЗР або ФФ допускається, щоб пробовідбір здійснювався по відношенню до найбільш небезпечних або характерних компонентів. Саме в цьому випадку особливо важлива попередня ідентифікація ЗР.

Часто паралельно з пробовідбором проводяться й інші операції, що готують пробу до транспортування, зберігання або до аналізу (наприклад, попередня очистка від домішок або ж збагачення проби шуканим компонентом).

2.3. Стабілізація, зберігання і транспортування проб для аналізу.

Проби об'єктів навколишнього середовища можуть відбиратися як безпосередньо перед аналізом, так і завчасно. В останньому випадку застосовуються проміжні операції зберігання і стабілізації проб.

Зберігання проб, у тому числі тих, що містять слідові кількості аналізованих речовин, ускладнене проблемою їх втрат за рахунок сорбції на стінках посудин, а також руйнування в розчинниках і на поверхнях носіїв під дією кисню, світла та інших факторів зовнішнього середовища.

Застосування експресних польових методів аналізу «на місці» допомагає уникнути багатьох ускладнень зі змінами стану аналізованих проб, однак це вдається далеко не завжди, тому необхідно мати уявлення про процеси, що йдуть в середовищах при зберіганні проб, а також знати правила їх правильного здійснення.

Залежно від передбачуваної тривалості зберігання відібраних проб іноді застосовують процедури їх **консервації (стабілізації)**. При цьому універсального консервуючого засобу не існує, тому для аналізу відбирають кілька проб, кожену з яких консервують, додаючи відповідні хімікати або застосовуючи інші спеціальні прийоми стабілізації.

Для цього використовують різні способи: застосування максимально інертного (такого, що відповідає властивостям речовин) посуду; прийоми «охолодження» і затемнення проби; обробку (продувку) її інертними газами; попереднє насичення робочих поверхонь речовиною, аналогічною тій що аналізується («тренування» поверхні); введення додаткових речовин-стабілізаторів і т.д. Намагаються також максимально скорочувати час зберігання і доставки проб, тому що застосування консервуючих засобів повністю не захищає визначувану речовину або саме середовище від змін.

Тому намагаються навіть консервовані проби аналізувати відразу або наступного дня, але не пізніше, ніж на третю добу після відбору проби. При цьому консервація стічних вод взагалі досить складна. Але, тим не менш, цей технологічний прийом застосовується досить часто.

Розглянемо деякі загальні правила консервації та інших способів попередньої обробки проб.

У процесі екоаналітичної діяльності для забезпечення достовірності результатів всі реагенти, особливо застосовувані у великих кількостях (вода, інші розчинники), повинні бути по можливості найвищої чистоти (з індексами очищення ОСЧ, ХЧ або хоча б ЧДА). При цьому для визначення дуже низьких концентрацій (одна частина на трильйон і нижче) навіть реагенти високої чистоти перед застосуванням необхідно очищати додатково. Тому реагенти (в тому числі для розчинення і стабілізації з їх допомогою проб) слід вибирати не тільки виходячи з їх хімічних властивостей, але і з точки зору можливостей якісного очищення.

Матеріали, з яких виготовлені посудини, пристрої та інструменти для відбору проб, повинні бути стійкими до дії зразка або реагенту. Їх поверхня повинна бути гладкою і легко очищуватися. В цьому відношенні найкращі властивості має посуд з тефлону, проте слід враховувати, що він має зернисту структуру і може адсорбувати багато сполук (особливо при підвищеній температурі).

Встановлено також, що підготовлена для відбору зразків або проб скляний і поліетиленовий посуд через кілька годин накопичує на поверхні забруднення, адсорбуючи їх з повітря лабораторії. Тому посуд необхідно обробляти безпосередньо перед використанням.

Незважаючи на стабілізацію (консервацію) проб, час їх зберігання і транспортування для аналізу має бути мінімальним. Для цього намагаються розміщати стаціонарні екоаналітичні лабораторії якомога ближче до контрольованого природного об'єкту. Використовують і пересувні лабораторії на автомашинах, де застосовуються спрощені і менш точні експрес-методи, а також польові переносні лабораторії. Якщо не можна забезпечити повністю

відповідні умови роботи на місці відбору проб (мороз, погане освітлення, брак часу) або потрібно високоточний результат, рекомендується перевозити проби в стаціонарну лабораторію.

Транспортувати проби води слід швидко, але обережно, у відповідній тарі та упаковці, що гарантують зберігання і запобігання води від замерзання або перегрівання. Для транспортування водних розчинів особливо токсичних речовин застосовують спеціальні герметичні металеві захисні контейнери, сконструйовані за принципом «матрьошки».

Принципово слід уникати процедури зберігання проб води (та й інших об'єктів), однак якщо це неминуче, то зберігати їх треба консервованими, не більше однієї доби, при зниженій температурі (наприклад, в робочому холодильнику) зазвичай до наступного ранку. Доцільно також не допускати при зберіганні проб води попадання на них прямих сонячних або інших яскравих променів світла. Ємкості з пробами води повинні наповнюватися майже доверху («під пробку») так, щоб в них залишалася мінімальна повітряна подушка (1-2 см). Наповнені водою посудини також мають герметично закриватися. З метою отримання точних результатів потрібно строго дотримуватися встановлених методикою терміни зберігання, особливо якщо проби транспортують не працівники лабораторії. Проби, взяті нефахівцями, неточно марковані та транспортовані до лабораторії через кілька днів після пробовідбору, марні, і аналіз їх робити безглуздо, так як одержувані результати ненадійні.

2.4. Підготовка проби до аналізу

Розвиток технології екоаналітичного контролю забруднення об'єктів навколишнього середовища в даний час йде двома шляхами: розробка максимально селективних та чутливих методів визначення індивідуальних речовин (наприклад, мас-спектрометрія високої роздільної здатності) чи сполучення методів попередньої пробопідготовки (розділення й концентрування та ін.) з неселективними методами визначення в «комбінованих» методах аналізу. При цьому попередня підготовка проби, що включає операції розділення і концентрування визначуваних компонентів, забезпечує оптимальне вимірювання аналітичного сигналу, як функції концентрації або складу. Слід зауважити, що застосування таких комбінованих методів часто дозволяє отримувати необхідний результат, що відповідає всім метрологічним вимогам. Більш швидко і з меншими матеріальними витратами, ніж при використанні унікального і дуже дорогого обладнання (в рамках першого напрямку).

Далеко не завжди вдається проаналізувати зразок без попереднього виділення визначуваних компонентів з природної матриці. При цьому, як правило, виникає необхідність їх концентрування до матричних компонентів, присутніх у розчині або газовій фазі. Навіть такі «потужні» методи, як хромато-мас-спектрометрія або газова хроматографія в поєднанні з ІЧ-спектроскопією, не завжди можуть вирішити завдання слідового аналізу ЗР в об'єктах НС. Тому і застосовується концентрування з метою зниження нижньої межі визначення і підвищення чутливості визначень. При цьому процедури розділення дозволяють значно спростити аналіз і підвищити його селективність, усунувши вплив заважаючих домішок.

Завданнями підготовки проб до аналізу в лабораторії (пробопідготовка), як правило, є: **гомогенізація** – досягнення однорідності проби (її концентрування), **видалення** заважаючих домішок (підвищення селективності майбутнього аналізу) та ін.

Гомогенізація проби особливо важлива для твердих (сипких) зразків проб і рідше рідких. Вона забезпечує показність аналізу (відтворюваність повторюваних результатів) і багато в чому технічно полегшує кількісний аналіз.

Гомогенізацію твердих зразків, як правило, здійснюють шляхом помолу, дроблення, диспергування, подрібнення, змішування і т.п. Аналогічні операції застосовують для підготовки проб до розчинення або хімічної обробки (модифікації), оскільки зменшення розмірів частинок супроводжується збільшенням їх поверхні і, відповідно підвищенням швидкості взаємодії з реагентами.

При виборі методу концентрування для цілей екоаналітичного контролю можна керуватися усталеною практикою аналізу об'єктів навколишнього середовища.

Концентрування найчастіше здійснюють сублимацією твердих, дистиляцією (упарюванням) рідких проб або екстрагуванням з них аналізованої речовини. Можна вважати, що найбільш універсальними і часто застосовуваними методами концентрування є сорбція (абсолютний лідер) і екстракція (в особливості «мокра» і надкритична флюїдна). В той же час найбільш складним середовищем, з точки зору концентрування відібраних з нього проб, є повітря.

Видалення домішок, як і концентрування, можливе за рахунок розділення, селективної екстракції, а також іншими методами (хроматографування, «маскування» і т.д.).

Іноді використовують в якості методів пробопідготовки спеціальну додаткову обробку проб для модифікування (одержання похідних)

аналізованої речовини в іншу сполуку, яка більш легко визначається вибраним методом аналізу.

Якщо розглядати проблему **в цілому**, то слід зазначити, що в більшості випадків процес пробопідготовки полягає у відділенні визначуваних компонентів від матриці або навпаки, заважаючих речовин від аналізованого середовища таким чином, щоб досягався максимальний ефект. При цьому методи, що вимагають дуже складного обладнання, великої кількості високочистих реагентів і значних витрат часу, в широкій практиці зазвичай не застосовуються.

Основна частка витрат припадає на процедури з переведення проб у форму, зручну для аналізу (наприклад, розчинення, розкладання, переведення в іншу фазу і т.п.), і відділенню визначуваних компонентів від заважаючих речовин. При їх виконанні поки що переважає ручна праця, що багато в чому обумовлює високу вартість визначень.

В цілому пробопідготовку треба будувати таким чином, щоб досягти безперервного визначення ЗР в потоці. Тривалі операції слід інтенсифікувати, використовуючи більш високу температуру і тиск, більш реакційноздатні середовища, ефекти каталізу, фізичні впливи (мікрохвильовий, фотохімічний) та інші прийоми. Бажано обходитися мінімальним числом операцій пробопідготовки. Крім того, вони повинні бути адекватні один одному за параметрами точності, адже, як відомо, саме пробовідбір і пробопідготовка лімітують надійність одержуваних результатів.

Розглянуті вище особливості і методи пробопідготовки при аналізі ЗР в природних об'єктах дозволяють зробити висновок про необхідність наступних серйозних досліджень у цій галузі. Саме пробопідготовка в більшості випадків є найбільш слабкою ланкою в загальній схемі екоаналітичного контролю і часто лімітує якість отримуваних аналітичних даних. Поява сучасних технічних засобів пробопідготовки (автосамплер, сорбційні патрони, надкритичні екстрактори та ін) дозволяє автоматизувати багато процесів. Однак у кінцевому підсумку надійність аналітичної інформації багато в чому залежить і від уміння (кваліфікації) оператора-аналітика.

2.5. Кількісний аналіз проб забруднених об'єктів навколишнього середовища

Вибір та застосування методів кількісного визначення забруднюючих речовин спрямовані, як правило, на досягнення їх максимальної чутливості, точності, специфічності та відтворюваності аналізу, а також на спрощення техніки вимірювань. Аналіз літератури в цій галузі показує, що в методах визначення спостерігається та ж картина, що й у методах пробопідготовки –

досить широко застосовується обмежене (близько 30) число методів, хоча варіантів їх технічної реалізації (у вигляді приладів та інших засобів) досить багато. При виборі найбільш придатного методу зазвичай керуються такими критеріями:

- здатністю методу забезпечувати безпосереднє і селективне вимірювання аналітичного сигналу саме від визначуваної сполуки;
- чутливістю (робочим діапазоном, межею визначення) визначення;
- специфічністю, що виключає вплив заважаючих компонентів і чинників;
- руйнуючим або зберігаючим початкові властивості визначуваної речовини характером аналізу (і технічними засобами);
- можливістю автоматизації у відповідних технічних засобах.

Однак існує і формальна сторона питання, що стосується вибору методу (конкретної методики) для проведення кількісного аналізу ЗР. Не кожен результат, отриманий аналітиком, може мати «зовнішню» юридичну силу, так само як і не кожен метод може бути визнаний «арбітражним».

В Україні такою **юридичною силою** володіють методи (методики), що мають офіційний статус, тобто внесені до якого-небудь затвердженого державним органом переліку або регламентуючого нормативно-методичного (нормативно - технічного) документу.

Важливо розуміти, що навіть найдосконаліші, високочутливі і специфічні методи екоаналітичного контролю не завжди здатні вирішувати весь комплекс його завдань. Існує ряд проблем (насамперед, недостатня чутливість методів аналізу супертоксикантів), які можуть дозволятися лише із застосуванням всього арсеналу технологічних процедур ефективного відбору та підготовки проб. Усвідомлення важливості і складності, наявних екоаналітичних проблем змушує дослідників і практичних працівників у галузі залучати для контролю ЗР в об'єктах НС всі сучасні методи аналітичної хімії. Так, наприклад, при визначенні наднизьких концентрацій іонів високотоксичних важких металів одночасно застосовуються методи оптичної спектроскопії і люмінесценції (плазмова АЕС, ААС з електротермічною атомізацією).

Для визначення органічних супертоксикантів, поряд із вже традиційною хроматографією, все більш широко застосовуються методи хромато-мас-спектрометрії (сьогодні це єдиний метод визначення слідів діоксинів), імунохімічні та флуоресцентні методи.

Та в області екоаналітичного контролю ЗР в природному середовищі залишається багато невирішених проблем. У першу чергу це відноситься до методів експресного визначення супертоксикантів «на місці» їх виявлення.

2.6. Обробка, оцінка та представлення результатів контролю.

Сьогодні в основі практично будь-якого висновку про екологічну ситуацію і тенденції її зміни лежить «моніторингова» інформація, що є результатом екоаналітичних вимірювань. Вона повинна бути достовірною як у якісному, так і в кількісному аспектах, тобто адекватно (правильно) відображати вміст контрольованої речовини в об'єкті аналізу. Неправильна інформація недопустима і для речовин, присутність яких навіть на рівні ультрамікроконцентрацій має бути зведено до мінімуму. Крім того, необхідність відповідей на питання про джерела їх надходження накладає на екоаналітичну інформацію додаткові вимоги в частині її достовірності та обґрунтованості. Для того, щоб підтвердити або спростувати наявність забруднення, необхідно розташовувати об'єктивними критеріями, що гарантують якість результатів аналізу.

Результат аналізу в аналітичному контролі дає відповідь на питання, чи перевищує знайдена концентрація ЗВ гранично допустиму (ГДК). При цьому інформація зазвичай видається у вигляді інтервальної оцінки ($C \pm \Delta$) вмісту речовини X.

Формування довірчого інтервалу, що характеризує ступінь достовірності (точність) результатів аналізу, відбувається шляхом підсумовування похибок на всіх стадіях технологічного циклу екоаналітичного контролю. В зв'язку з цим виникає необхідність виявлення стадій, що вносять найбільший внесок у сумарну похибку. Основним фактором, що впливає на достовірність результату аналізу (незалежно від використовуваної методики і способу реєстрації аналітичного сигналу) є стадія пробовідбору. Отже, зниження рівня похибки при пробовідборі є головною передумовою для отримання надійних даних при здійсненні екомоніторингу.

В найзагальнішому вигляді контроль якості результатів хімічного аналізу повинен забезпечувати:

- контроль випадкових похибок (відтворюваності);
- контроль систематичних похибок (достовірності);
- контроль матричного ефекту щодо відтворюваності, достовірності і специфічності;
- контроль відхилень у межах однієї серії, встановлення і усунення їх причин.

Способи оцінки випадкових похибок досить різноманітні, хоча в основі більшості з них використовуються методи математичної статистики.

Що стосується представлення результатів, то дане питання швидше відноситься не до суті екоаналітичних процедур, а до їх організації. Мова йде про зрозумілу форму кінцевого результату, на підставі якого неспеціаліст в

галузі аналітичної хімії або навіть не еколог повинен приймати управлінське або політичне рішення. У такій ситуації особі, що приймає рішення, насамперед, важливо знати на скільки (або у скільки разів) перевищена норма забруднення (наприклад, ГДК); чи офіційним методом (чи дестованим технічним засобом) отриманий результат; чи запротокольований за формою (відповідно до вимог нормативних документів) і підписаний він тією особою, яка мала право його оглянути відповідно до своєї компетенції і кваліфікації.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Клименко М. О. Моніторинг довкілля: підручник / Клименко М. О., Прищеп А. М., Вознюк Н. М. – К.: Академія, 2006. – 360 с.
2. Моніторинг довкілля: підручник / [Боголюбов В. М., Клименко М. О., Мокін В. Б. та ін.]; під ред. В. М. Боголюбова. [2-е вид., перероб. і доп.]. – Вінниця: ВНТУ, 2010. – 232 с.
3. Моніторинг і методи вимірювання параметрів навколишнього середовища: навч. посібник / В.М. Ісаєнко, Г.В. Лисиченко, Т.В. Дудар [та ін.]. – К.: Вид-во Нац. авіа. ун-ту "НАУ-друк", 2009. – 312 с.
4. Лялюк О. Г. Моніторинг довкілля: навчальний посібник / Лялюк О.Г., Ратушняк Г. С. – Вінниця: ВНТУ, 2004. – 140 с.
5. Кубланов С. Х. Моніторинг довкілля: навчально-методичний посібник / Кубланов С. Х., Шпаківський Р. В. – К., 1998. – 92 с.
6. Мониторинг и методы контроля окружающей среды: Учеб. пособие в двух частях: Ч. 2. Специальная / Ю. А. Афанасьев, С. А. Фомин, В. В. Меньшиков и др. – М.: Изд-во МЮПУ, 2001. – 337 с.
7. Израэль Ю. А. Экология и контроль состояния природной среды / Ю. А. Израэль – Л.: Гидрометеиздат, 1984. – 534 с.
8. Израэль Ю. А. Проблемы мониторинга и охраны окружающей среды / Ю. А. Израэль – Л.: Гидрометеиздат, 1989. – 398 с.
9. Крайнюков О. М. Моніторинг довкілля: підручник / О. М. Крайнюков. – Харків: ХНУ ім. В. Н. Каразіна, 2009. – 176 с.
10. Моделирование і прогнозування стану довкілля: підручник / [В. І. Лаврик, В. М. Боголюбов, Л. М. Полетаєва, С. М. Юрасов, В. Г. Ільїна]; під ред. В. І. Лаврика. – К.: ВЦ Академія, 2010. – 400 с.
11. Закон України «Про охорону навколишнього природного середовища» від 25 червня 1991 року № 1264-ХІІ із змінами і доповненнями.
12. Кіотський протокол до Рамкової конвенції Організації Об'єднаних Націй про зміну клімату – ратифіковано Законом України № 1430-ІУ від 04.02.2004 р.
13. Адаменко О. М. Екологічна геологія / О. М. Адаменко Г. І. Рудько. – К.: Манускрипт, 1998. – 350 с.
14. Безуглая Э. Ю. Мониторинг состояния загрязнения атмосферы в городах. Результаты экспериментальных исследований / Безуглая Э. Ю. – Л.: Гидрометеиздат, 1986. – 200 с.
15. Беккер А. А. Охрана и контроль загрязнения природной среды / Беккер А. А., Агаев Т. Б. – Л.: Гидрометеиздат, 1989.
16. Белогуров В. П. Концепция системы экологического мониторинга Украины / В. П. Белогуров. – Харьков, 1996.
17. Керівні нормативні документи (КНД 211.0.1.101-02) «Положення про порядок інформаційної взаємодії органів Міністерства України та інших суб'єктів системи моніторингу довкілля при здійсненні режимних спостережень за станом довкілля» / Варламов Є. М., Єрмоленко Ю. В., Юрченко Л. Л., Шпаківський Р. В. – К.: Міністерства, 2002. – 11 с.

18. Керівні нормативні документи (КНД 211.0.6.102-02) «Номенклатура та позначення структурних елементів Державної системи моніторингу довкілля» / Варламов Є. М., Єрмоленко Ю. В., Юрченко Л. Л., Шпаківський Р. В. – К.: Мінекоресурсів, 2002. – 14 с.
19. Керівні нормативні документи (КНД 211.1.1.106-2003) «Організація та здійснення спостережень за забрудненням поверхневих вод (в системі Мінекоресурсів)» / Білогуров В. П., Бакланова В. Ю., Діяконова С. О. – К.: Мінекоресурсів, 2003. – 70 с.
20. Керівні нормативні документи «Якість вимірювань складу та властивостей об'єктів забруднення» / За ред. В. Ф. Осики, М. С. Кравченка. – К.: Мінекобезпека України, 1997. – 662 с.