

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

*Самарскому государственному университету 30 лет*

**ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ.  
ХРОМАТОГРАФИЯ  
В ЭКОАНАЛИТИЧЕСКОМ КОНТРОЛЕ**

*Методические указания*

Издательство «Самарский университет»  
1999

В методической разработке рассмотрены общие вопросы организации деятельности служб контроля различного уровня, особенности изучаемых объектов, требования к оборудованию лабораторий (стационарных и передвижных) и т.п. Особое внимание уделено хромотографическим методам контроля качества вод различного происхождения, атмосферного воздуха, воздуха в рабочих помещениях и т.д. Предназначена для студентов химического и биологического факультетов, занимающихся проблемами экологического мониторинга.

**Отв. редактор** д-р хим. наук А.Л.Лобачев

**Составители:** д-р хим. наук, проф. А.Л.Лобачев, канд. хим. наук, ст. науч. сотр. Е.В.Ревинская (экоаналитический контроль как основа химического мониторинга); канд. хим. наук, доц. Е.И.Петрова (мониторинг водных сред); канд. хим. наук, доц. И.В.Лобачева (мониторинг воздуха).

**Рецензент** д-р хим. наук, проф. П.П.Пурыгин

*Методические указания подготовлены в рамках  
Федеральной целевой программы "Интеграция" (проект № КО 357)*

## 1. ЭКОАНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ КАК ОСНОВА ХИМИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА

В условиях ускоренного научно-технического развития и бурного роста промышленного производства охрана окружающей среды стала одной из важнейших проблем современности, решение которой неразрывно связано с охраной здоровья нынешнего и будущего поколений людей. Это вызвано тем, что по мере развития производительных сил общества, роста масштабов использования природных ресурсов происходит все большее загрязнение окружающей среды отходами производства, ухудшается качество среды обитания человека и других живых организмов.

На современном этапе забота о сохранении природы заключается не только в разработке и соблюдении законодательств об охране Земли и ее недр, лесов и вод, атмосферного воздуха, животного и растительного мира, но и в познании закономерностей причинно-следственных связей между различными видами человеческой деятельности и изменениями, происходящими в природной среде.

Поскольку любые изменения в окружающей среде являются отражением изменения направленности протекающих в ней химических и химико-биологических процессов, познание закономерностей природных процессов и управление уровнем воздействия на них со стороны человека служит одной из приоритетных задач химии.

Одна из особенностей ситуации на сегодняшний день заключается в том, что изменения в окружающей среде опережают темпы развития методов контроля и прогнозирования ее состояния. Пока человек лишь констатирует неблагоприятные экологические явления и не может их предотвратить. Необходим качественно новый подход к описанию состояния окружающей среды как динамической химико-биологической системы.

Научные исследования в области охраны окружающей среды должны быть сориентированы на снижение возможных отрицательных последствий того или иного вида хозяйственной деятельности, на разработку эффективных методов очистки газовых выбросов и сточных вод, на обоснование норм допустимых воздействий на природные экосистемы.

Необходимы данные о том, как ведут себя, какие испытывают превращения, к каким последствиям приводят те или иные химические вещества, попадающие в биосферу. От констатации происходящих в природе изменений необходимо переходить к их прогнозированию и управлению качеством среды обитания. При этом традиционные методы физико-химического и биологического анализов служат подспорьем в оценке состояния и динамических характеристик природных экосистем.

В этой ситуации возрастает природоохранная роль химии. Связано это с необходимостью создания экологически чистых химических производств и использования достижений химии для решения проблем очистки сточных вод и газовых выбросов, утилизации и переработки отходов, с применением методов физической химии и химической кинетики для оценки уровня загрязнений и допустимых нагрузок на природные объекты по химически загрязняющим веществам.

Кроме того, необходимо иметь в виду, что в основе процессов жизнедеятельности, как и в основе изменения химического состава окружающей среды, лежит химический акт, представляющий собой превращение исходных веществ в продукты трансформации. Любой химико-биологический процесс представляет собой совокупность химических актов, определяющих механизмы процессов. Соответственно для описания и управления динамически равновесным состоянием экосистем в условиях возрастающих масштабов человеческой деятельности необходимо знание химических механизмов взаимодействия между человеком, средой обитания и отдельными экологическими подсистемами.

Биологический аспект такого взаимодействия находится в ведении *химической экологии* – “науки о химических взаимодействиях между живыми организмами или между живой и неживой природой” (Барбье). Химический аспект касается в основном качественного и количественного состава химических загрязнений и их превращений в окружающей среде. Эти вопросы находятся в компетенции *экологической химии*.

Диагноз и лечение болезни любого живого организма должны опираться на определенную систему наблюдений и средств контроля параметров, отражающих состояние организма, развитие болезни и эффективность мер по ее излечению. Точно так же и состояние окружающей среды должно характеризоваться определенным набором параметров, методологией “лечения” и прогнозирования исхода экологических “заболеваний”. Для профилактики “заболеваний” необходимы постоянная диагностика и регулирование состояния окружающей среды.

Состояние биосферы, меняющееся под влиянием естественных причин, как правило, вскоре возвращается к исходному. Перепады температуры и давления, сезонное изменение биомассы растений и животных – это естественные вариации в состоянии биосферы. тогда как средние ее характеристики (климат, круговорот воды и других веществ, глобальная продуктивность живой природы и т.д.) могут заметно измениться лишь за тысячи и миллионы лет.

В противоположность этому перемены в биосфере, вызываемые деятельностью человека (антропогенные изменения), идут чрезвычайно быстро.

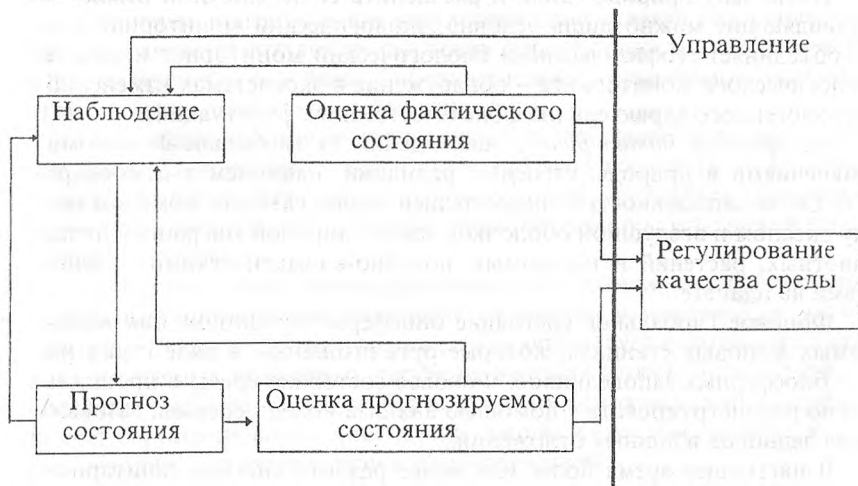
Изменения в природе контролируют и изучают многочисленные службы: гидрометеорологическая, сейсмическая, ионосферная, гравиметрическая, магнитометрическая и др. Но они не ставят своей основной целью выделение антропогенных сдвигов в природе на фоне естественных вариаций. Поэтому и появилась потребность в специальных наблюдениях за изменениями в окружающей среде, вызванных деятельностью человека.

*Мониторинг* – наблюдение, оценка и прогноз состояния окружающей среды в связи с хозяйственной деятельностью человека.

Можно выделить следующие уровни мониторинга:

1. Глобальный биосферный мониторинг
2. Геосистемный региональный или природохозяйственный мониторинг
3. Локальный биоэкологический или санитарно-гигиенический мониторинг

Для определения оптимального фонового уровня загрязнений объектов окружающей среды и отслеживания динамики процессов загрязнения и реабилитации территорий необходим некий "стандарт" пригодной для жизни человека среды. Такими стандартами являются биосферные заповедники, национальные парки и т.п. Блок-схема мониторинга может быть представлена в следующем виде:



Важнейший элемент мониторинга – оценка состояния природной среды. Этапами этой оценки являются выбор показателей и характеристик объектов окружающей среды и их непосредственное измерение. Набор параметров должен отвечать на вопрос, каково состояние природной среды.

Построение прогноза подразумевает знание закономерностей уровня загрязнения и состояния объектов природной среды, наличие соответствующих моделей и возможностей численного расчета.

В настоящее время в мире развернута густая сеть станций наблюдения за состоянием окружающей среды. Например, в США наблюдение только за состоянием водных объектов ведется на 10 000 станциях.

В системе мониторинга различают три уровня: санитарно-токсикологический, экологический и биосферный мониторинг.

*Санитарно-токсикологический* – наблюдение за состоянием окружающей среды, степенью загрязнения природных объектов вредными веществами, за влиянием этих загрязнений на человека, животный и растительный мир, за наличием в окружающей среде аллергенов, патогенных микроорганизмов, пыли т.д., за содержанием в атмосфере оксидов азота и серы, СО, тяжелых металлов, за качеством водных объектов, степенью их загрязнения органическими веществами, нефтепродуктами и минеральными солями.

*Экологический мониторинг* – наблюдение за изменениями в экологических системах (биогеоценозы), природных комплексах, за их продуктивностью, а также динамикой запасов полезных ископаемых, водных, земельных и растительных ресурсов.

Поскольку природа едина и расчленить ее на живую и неживую составляющие можно лишь условно, экологический мониторинг как бы объединяет геофизический и биологический мониторинг и задача экологического мониторинга – обнаружение в экосистемах изменений антропогенного характера (на фоне естественных флуктуаций).

*Биосферный мониторинг* – наблюдения за глобально-фоновыми изменениями в природе: степенью радиации; наличием в атмосфере СО<sub>2</sub>, О<sub>3</sub>; ее запыленностью; циркуляцией тепла; газовым обменом между океаном и воздушной оболочкой земли; мировой миграцией птиц, животных, растений и насекомых; погодно-климатическими изменениями на планете.

Фоновое глобальное состояние биосферы изучают на так называемых фоновых станциях, которые организованы в ряде стран на базе биосферных заповедников. Фоновое состояние среды в прошлом можно реконструировать с помощью анализа колец деревьев, газовых слоев ледников и донных отложений.

В настоящее время более или менее развита система санитарно-токсикологического мониторинга.

Важнейшей экологической характеристикой вещества, его экологической ПДК (предельно допустимой концентрацией) является пороговая концентрация, превышение которой приводит к отрицательным для экосистемы изменениям.

Наряду с величиной экологической ПДК важной характеристикой экосистемы служит ее ассимиляционная емкость в отношении данного

загрязняющего вещества (ЗВ) или суммы веществ. Ассимиляционная емкость объекта окружающей среды - это максимальное количество ЗВ, которое может быть за единицу времени накоплено, разрушено, трансформировано или выведено за пределы экосистемы в результате совокупностей процессов самоочищения без нарушения ее нормального функционирования. Ассимиляционная емкость экосистемы определяет допустимый уровень антропогенных воздействий на фоне естественной изменчивости и в интервале допустимых колебаний параметров состояния системы.

Экологическое нормирование призвано ограничить антропогенные воздействия рамками экологических возможностей и нацелено на оптимизацию взаимодействия человека с природой, на оптимизацию использования возобновляемых природных ресурсов.

В общем виде экологическое нормирование предусматривает:

1. Учет при оценке последствий антропогенного воздействия множественности путей загрязнения и самоочищения элементов биосферы.

2. Поиск "критических" звеньев биосферы и факторов воздействия.

3. Развитие подходов к нормированию воздействий с учетом их влияния на природные экосистемы.

Основным критерием при определении допустимой экологической нагрузки является отсутствие снижения продуктивности, стабильности и разнообразия экосистемы. Гибель отдельных организмов, особой в этом случае не представляется критической.

При нормировании антропогенных воздействий большое значение имеют приоритетные факторы и эффекты воздействия. Приоритетность с учетом экономических соображений определяет характер и срочность мероприятий по борьбе с негативными последствиями по их предотвращению.

Кроме того, при оценке адаптационных возможностей биосферы необходимо опираться на понятие устойчивости экосистемы, ее экологического резерва. Экологический резерв определяет возможную долю возобновляемых природных ресурсов, которая может быть изъята из биосферы (либо ее элемента) без нарушения основных свойств среды, за счет сосуществования многих популяций, жизнедеятельность которых находится во взаимосвязи и взаимодействии.

В основе мониторинга, таким образом, лежит система определения концентраций загрязняющих веществ в объектах окружающей среды - система эколого-аналитического контроля.

Индустриализация и урбанизация, особенно технологический прогресс и развитие агрохимического комплекса, и, как следствие, объективный процесс "химизации" среды обитания человека инициировали повышение значимости эколого-аналитического и санитарно-

эпидемиологического контроля. Расширились не только номенклатуры объектов и круг определяемых в них компонентов. Резко увеличилось число микро- и макрокомпонентов, одновременно присутствующих в анализируемых пробах. В такой критической ситуации узкопрофильные методы и приборы, предназначенные для качественного и количественного анализа только отдельных конкретных веществ, бесперспективны: они или не обеспечивают требуемое качество результатов химического анализа вследствие их неселективности, или экономически нецелесообразны, поскольку требуется весьма широкая номенклатура методов и приборов и по этой причине резкое увеличение эксплуатационных затрат. Поэтому на передний план стали выходить многоцелевые методы и аналитические комплексы, позволяющие достоверно определять контролируемые вещества в многокомпонентных пробах. Современным аналитическим задачам присуща ярко выраженная тенденция к скоротечному снижению требуемых пределов обнаружения. Такая тенденция особенно проявляется в технологиях получения особо чистых веществ, полупроводниковых материалов, а также в эколого-аналитическом контроле содержания супертоксикантов, таких как 2,3-7,8-диоксин, 3,4-бензпирен, нитрозоамина, некоторых видов пестицидов и др. В подобных аналитических задачах требуемые пределы обнаружения достигают значений пикограмм в литре либо в килограмме и ниже, что нередко находится далеко за принципиальными возможностями даже таких мощных и высокочувствительных методов как хромато-масс-спектрометрия и тем более методов молекулярной спектрометрии.

В качестве обязательного элемента эколого-аналитического комплекса, помимо пробосторных устройств и развитой системы пробоподготовки, выступает система предварительного концентрирования определяемых компонентов, позволяющая выделять микрокомпоненты из образцов разнообразного состава.

Высокoinформативные многоцелевые методы химического анализа отличает сложный вид выходной информации, например, многолинейчатые спектры в атомно-эмиссионной спектрометрии, многомерные хроматограммы и масс-спектры и т.п. Отсюда очевидно, что обязательным элементом аналитической техники являются достаточно мощные вычислительные комплексы, в том числе и иерархически организованные. И сейчас для обработки аналитической информации применяются персональные ЭВМ, однако уровень формализации явно недостаточен для получения результата в виде, доступном любому пользователю. В идеале от ЭВМ требуется выходная информация в виде таблицы содержаний определяемых компонентов с обязательным указанием доверительного интервала, хранение и удобное пользование этой информацией.



Организация процесса аналитического контроля не выделяется в качестве отдельного раздела аналитической химии и, как правило, значимой проблемой аналитической химии не признается. Это объясняется тем, что обычно методология химического анализа строится как поиск оптимальных решений каждой аналитической задачи, взятой в отдельности (определение цинка, хрома, олова и меди в сточных водах, 3,4-бензпирена в присутствии ароматических и полиароматических углеводородов в воздушных средах и т.п.). На практике же в условиях, когда лаборатории эколого-аналитического контроля должны постоянно контролировать содержание сотни загрязнителей в разнородных объектах контроля, проблема системного выбора оптимальной номенклатуры и конфигурации аналитической техники и оптимальной организации “технологии” получения массивов результатов химического анализа разнообразных объектов окружающей среды вырастает в глобальную проблему. Ее классическое решение приводит прежде всего к крупным стартовым затратам на бессистемное приобретение аналитической техники, неоправданному увеличению персонала лаборатории и значительным эксплуатационным расходам. Поскольку в современном аналитическом контроле явной тенденцией является не децентрализация контроля по видам объектов и задачам анализа, а централизация контроля как в лабораториях госконтрольных органов, так и на крупных предприятиях-природопользователях, аналитические комплексы ближайшего будущего должны обладать свойствами, позволяющими строить на их основе оптимальные системы химического анализа. В первую очередь к таким свойствам следует отнести многофункциональность и системную совместимость. Понятие многофункциональности удобнее всего пояснить на конкретных примерах. Так, ионохроматографический комплекс при введении в его состав специальных пробопреобразовательных устройств, количественно поглощающих определяемые вещества из газовой фазы, может успешно использоваться для определения кислых и основных газов в атмосфере. Аналогично спектрофотометр или спектрофлуориметр в заводском исполнении не позволяет анализировать газообразные среды. Введение же в его комплектность твердотельных газочувствительных элементов позволяет решать задачи контроля органических и неорганических загрязнителей в газовых средах.

Таким образом, эколого-аналитический комплекс имеет развитую и системно-организованную периферию, максимально расширяющую его аналитические возможности. Под системной организованностью следует понимать не только унифицированные интерфейсы компьютерной связи, позволяющие объединять аналитические комплексы в лабораторные и межлабораторные системы. Понятие системности здесь несет и достаточно глубокий химико-аналитический смысл, который состоит в том, что аналитические возможности этих комплексов

должны взаимно перекрываться на достаточно больших массивах задач, т.е. анализ одного и того же образца можно проводить, как минимум, двумя независимыми методами, один из которых по уровню метрологического обеспечения является прецизионным. Тем самым осуществляется проверка правильности результатов химического анализа.

При организации санитарно- и эколого-аналитического контроля одним из деструктивных вопросов является приборный состав и соотношение передвижных и стационарных аналитических комплексов. Естественно, существуют объекты и круг определяемых загрязнителей, специфика которых альтернативно требует использования аналитических комплексов, монтируемых на транспортных средствах: машинах, вертолетах и т. п. Однако считать подвижные комплексы основным или хотя бы равнозначным направлением развития аналитической техники было бы ошибочно. Главным объективным аргументом в пользу стационарных комплексов является достаточно длительное время, затрачиваемое на анализ, включая пробоподготовку. Как правило, для обследования объектов окружающей среды в среднем требуется не менее двух-трех суток. В этой ситуации существенно более рациональной является система организации анализа типа: автоматизированный пробоотбор на объектах контроля и анализ в стационарной лаборатории с помощью компьютеризированных аналитических комплексов. Такая методология признана во всем мире как наиболее реальная. Конечно, при контроле узкого круга компонентов загрязнителей перспективны передвижные и стационарные посты, оснащенные, например, химическими сенсорами. Исходя из этого, аналитический комплекс должен иметь в своем составе развитую, унифицированную для всех комплексов систему автономных и стандартизированных пробоотборных устройств жидких, твердых и газообразных сред. Таким образом, к организации аналитического контроля относится задача создания комплекта устройств, обеспечивающих, помимо отбора проб, их транспортировку, преобразование фаз и введение в прибор без перегрузок, т.е. в той "таре", в которой они были отобраны.

Рассматривая постоянное увеличение объема аналитических работ как прямое следствие объективной химизации среды обитания человека, можно сделать следующий вывод: требуется принятие мер по существенному снижению трудозатрат на получение единичного результата химического анализа. Значительные резервы для этого существуют, так как при использовании компьютеризированной аналитической техники активные трудозатраты производятся только на этапе ввода проб или чувствительных элементов в измерительный прибор, после же этого оператор выполняет чисто наблюдательную функцию. Поэтому для снижения трудозатрат необходимы автосамплеры, эскалаторы подачи проб и другие машиноуправляемые роботизированные устройства. Расчеты трудозатрат показывают, что внедрение таких

устройств в совокупности с самодиагностикой приборов позволяет одному оператору обслуживать одновременно до пяти разнотипных и до двенадцати однотипных приборных комплексов.

## Концепция эколого-аналитического контроля (ЭАК)

Рассмотрим концепцию эколого-аналитического контроля, принятую в качестве программы в Российской Федерации.

ЭАК - это система мероприятий по выявлению и оценке источников и уровня загрязненности природных объектов вредными веществами в результате сбросов либо выбросов этих веществ в окружающую среду природопользователями, также вследствие естественного образования и накопления в объектах окружающей среды, в том числе за счет химической и биохимической трансформации природных и техногенных веществ в соединения с вредными свойствами.

Можно выделить три основные функции ЭАК:

- получение первичной информации о содержании вредных веществ в окружающей среде и принятие на основе этой информации решений по предотвращению дальнейшего поступления этих веществ в воду, воздух, почву, донные отложения, растительный покров или о необходимости очистки этих объектов от уже накопленных загрязнителей;

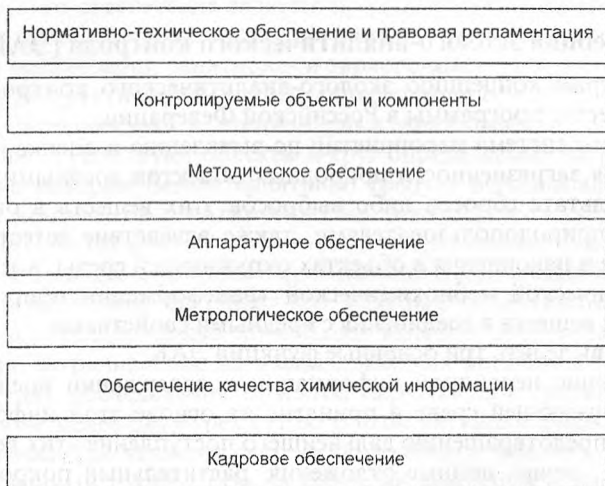
- получение вторичной информации об эффективности мероприятий, осуществленных на основе первичной информации;

- формирование исходных данных для принятия решений экономического, правового, социального и экологического характера по отношению к природопользователям, районам и регионам со сложной экологической обстановкой, включая оценку недвижимости при ее приватизации или продаже.

Во многих случаях ЭАК не ограничивается решением традиционных аналитических задач (чем, что и в какой мере загрязнено) и должен дать информацию для ответа на не менее важные вопросы об источниках и путях попадания загрязнителей в окружающую среду (откуда и как). В промежутке между стадиями получения первичной и вторичной информации ЭАК является своеобразным индикатором динамики изменения воздействий источников загрязнения, т.е. позволяет судить об ухудшении или улучшении экологической обстановки на каждом конкретном объекте ЭАК.

На территории Российской Федерации эколого-аналитический контроль осуществляют государственные контрольные органы и специальные службы предприятий-природопользователей. Кроме них, в ЭАК часто бывают зарегистрированы аналитические лаборатории или центры, выполняющие на договорных (контрактных) основах анализы для госконтрольных органов и природопользователей.

Организация и обеспечение ЭАК требуют решения комплекса взаимосвязанных проблем, которые образуют приведенную ниже единую систему:



### **Нормативно-техническое обеспечение и правовая регламентация системы ЭАК**

С точки зрения природоохранительного законодательства, регламентация отдельных стадий ЭАК [пробоотбор, консервация и транспортировка проб, пробоподготовка, выполнение определения, обработка и выдача результатов анализа, их введение в память ЭВМ, а также нормирование номенклатуры подлежащих определению вредных, в том числе токсичных, веществ и уровни их предельно допустимых концентраций (ПДК), равно как оценки предельно допустимых выбросов (ПДВ) и сбросов (ПДС)] является юридической базой для обоснования требований к методикам анализа, аналитическим приборам и другим средствам измерения, которые следует применять для ЭАК.

В нормативно-техническое обеспечение включают также документы, регламентирующие алгоритмы проведения анализа. Существует множество нормативно-технических документов (НТД) по самым различным аспектам ЭАК, но одни из них действуют в системе Роскомгидромета, другие - в системе Комитета по водным ресурсам, третьи - в Комитете по лесу, четвертые действуют только в рамках Россанэпиднадзора и т.д. Такой ведомственный ералаш крайне отрицательно влияет на выработку общих принципов ЭАК. Поэтому необходима разработка единых НТД, регламентирующих требования к организации и проведению ЭАК с учетом его специфики для каждой из связанных с ним структур.

## Контролируемые объекты и компоненты

В сферу эколого-аналитического контроля входят следующие контролируемые объекты:

- воды - пресные, поверхностные, морские, подземные, атмосферные осадки, талые, сточные;
- воздух - атмосферный, природных заповедников (фон), городов и промышленных зон, рабочей зоны;
- почвы (в аспекте загрязнения);
- донные отложения (в том же аспекте);
- растения, пища и корма, животные ткани (в том же аспекте).

В сферу объектов ЭАК при необходимости могут быть включены и другие объекты, представляющие по той или иной причине опасность для окружающей среды, в частности, полупродукты и готовая продукция нефтехимической, химической, фармацевтической и микробиологической промышленности.

В настоящее время, согласно данным ВОЗ, в промышленности используется до 500 тыс. соединений (в основном органических), из которых более 40 тыс. являются вредными для здоровья человека и около 12 тыс. токсичными. В России в почву вносят около 200 различных пестицидов, для большинства из которых (около 70%) ПДК не определены, в то время как только 10% из них являются нетоксичными. Многие соединения, попадая в окружающую среду, превращаются под ее воздействием в более токсичные соединения, чем исходные (при хлорировании воды в процессе пробоподготовки, в процессе отбеливания бумажной массы хлором, под воздействием бактерий). В нашей стране установлены ПДК примерно для 1400 соединений в воде, более 1300 соединений в воздухе и свыше 200 - в почвах, т.е. только для незначительной части соединений, поступающих в окружающую среду.

Расчленим массив нормируемых загрязнителей на несколько групп по критериям требуемых пределов обнаружения и степени распространенности.

Все многообразие веществ - загрязнителей по вышеуказанным критериям может быть разбито на три весьма не равные в количественном отношении основные группы. К первой группе предлагается отнести такие вещества, как кислород, озон, оксиды углерода, азота, серы, аммиак, галогены и соответствующие им кислоты (ионы), а также природные фульво- и гуминовые кислоты, низкомолекулярные углеводороды (компоненты природных газов и топлив). Сюда же следует включить металлы гальванических производств и их водонерастворимые соединения. Эта группа веществ характеризуется наиболее широкой распространенностью и достаточно легко достигаемыми требуемыми пределами обнаружения.

Ко второй группе следует отнести все многообразие органических загрязнителей, как правило, первой и второй групп опасности, а также

тяжелые металлы и их водорастворимые соединения. Кроме того, в данной группе целесообразно разместить токсиканты (цианиды, арсин, фосфин, силаны и их производные). Это самая многочисленная группа веществ-загрязнителей, объединяющая в зависимости от специфики промышленного региона от 60 до 80% контролируемых веществ. Диапазон нормируемых содержаний веществ данной группы составляет от  $1 \cdot 10^{-4}$  до  $1 \cdot 10^{-7}$  мг/л. Важной аналитической характеристикой, отличающей задачи определения этих веществ от веществ первой группы, является требование высокой селективности при малых пределах обнаружения, так как определяемые соединения находятся в сложных многокомпонентных смесях.

Эта особенность в еще большей, подчас критической, степени относится к веществам третьей группы, к которой предлагается отнести так называемые супертоксиканты (фосфорорганические соединения, диоксины, 3,4-бензпирен, нитрозамины и др.)

Для общности рассмотрения в эту же группу следует включить и неизвестные ныне супертоксиканты, образующиеся в результате медленных химических взаимодействий техногенных отходов с компонентами окружающей среды. Действительно, если фотосинтез приводит к образованию нитрозалинов, можно с высокой степенью вероятности предположить существование и возникновение еще более опасных веществ, грозящих экологическими катастрофами. Требуемые пределы обнаружения веществ этой группы находятся в диапазоне от  $1 \cdot 10^{-7}$  до  $1 \cdot 10^{-10}$  мг/л. Аналитические задачи для веществ данной группы разрешаются только на основе сочетания концентрирования с высокоинформативной аналитической техникой типа хромато-масс- и хромато-ИК-Фурье-спектрометрии.

Следует отметить один существенный недостаток принятого подхода к эколого-аналитическому контролю, который является общим для России и других стран. Такой подход состоит в установлении ПДК соединений, разработок методик, обеспечивающих определение этих соединений в объектах окружающей среды на уровне ПДК и ниже, и их утверждение в соответствующих ведомствах. Очевидны недостатки существующего подхода: колоссальные затраты времени и высококвалифицированного труда и, как следствие, огромные экономические потери. К тому же такой подход не охватывает контроль содержания неизвестных, ненормируемых веществ и их влияния на экологическую обстановку.

Одним из ключевых вопросов ЭАК является обнаружение и идентификация неизвестных веществ, определение их на уровне  $10^{-10}$  -  $10^{-12}$  г и ниже. При этом идентификацию проводят в присутствии большого числа соединений. Проблема осложняется и тем, что отсутствует какая-либо предварительная информация об исследуемых соединениях либо последние вообще неизвестны. Достоверность идентификации и определения неизвестных веществ должна быть очень высокой: многие вопросы экологической безопасности базируются на достоверности ЭАК.

## Методическое обеспечение системы ЭАК

Эффективность и достоверность методик и методического обеспечения системы ЭАК определяются прежде всего пробоотбором и пробоподготовкой.

Важно отметить, что технические средства, используемые при отборе проб, пробоподготовке и определении в полевых условиях, должны функционировать автономно в широком диапазоне температур (от -50 до +50) и влажности (до 100%), выдерживая агрессивные воздействия сред, в которых и с которыми они работают. В этой связи весьма перспективны химические и физические сенсоры - эффективные средства оперативного контроля газовых и жидких сред на содержание нормируемых микрокомпонентов, в которых пробоотбор и несложная пробоподготовка совмещены с собственно определением. Они особенно удобны для оснащения постов эколого-аналитического контроля, а также создания поли-функциональных автоматизированных систем контроля состояния воздушного бассейна, воздушных выбросов предприятий, природных и сточных вод.

Технику пробоотбора, в том числе автоматизированного, следует строить в зависимости от фазового состояния объекта и специфики определяемых объектов, применяя при необходимости консервацию образцов. Следует отдавать предпочтение совмещению пробоотбора с концентрированием и выделением определяемых микрокомпонентов. Пробоотборные устройства должны быть рассчитаны на автономный режим работы.

Разработано огромное количество методик анализа объектов природной окружающей среды, но только часть из них может быть применена в системе ЭАК, поскольку по своим показателям эффективности, включающим аналитические и метрологические характеристики, они не отвечают требованиям ЭАК. К тому же большая группа методик реализуется на уникальном аналитическом оборудовании, которое в России имеется в единичных экземплярах (например хромато-масс-спектрометры высокого разрешения). Поэтому методики, реализуемые с использованием этих приборов, не могут претендовать на место в ЭАК и их следует использовать при решении узких конкретных задач. Но даже после отбраковки методик по показателям эффективности и доступности применяемого оборудования методическое обеспечение ЭАК, на первый взгляд, выглядит вполне удовлетворительным. Действительно, методики постоянно разрабатываются, совершенствуются, реализуются. Практически для большинства нормируемых показателей можно подобрать подходящую методику контроля. На самом же деле ситуация более сложная. Прежде всего отметим, что документы, регламентирующие методики анализа объектов окружающей среды, должны иметь определенный нормативно-технический и правовой статус: такие методики должны быть аттестованы и введе-

ны в действие. Пока подавляющее большинство методик, применяемых для ЭАК, не аттестовано, не говоря уже о более высоком уровне их стандартизации. Следовательно, такое методическое обеспечение неудовлетворительно как с позиций госконтрольных органов, для которых оно практически отсутствует, так и природопользователей, поскольку проведение ЭАК по неаттестованным методикам сразу же ставит под сомнение достоверность результатов анализов. По таким результатам не могут быть приняты ни санкции, ни управленческие решения. Поэтому наряду с разработкой новых методик ЭАК необходимо широкое развитие работ по аттестации уже существующих, а для вновь разрабатываемых или пересматриваемых методик ЭАК аттестацию следует проводить в процессе их разработки или пересмотра, тем самым сокращая время, необходимое для введения методики в действие.

Еще одним из важнейших направлений работы в области методического обеспечения ЭАК является унификация методик.

### **Аппаратурное обеспечение системы ЭАК**

Приборы ЭАК, разумеется, входят в общую совокупность аналитических приборов, но с учетом специфики требований ЭАК необходимо сделать ряд пояснений.

Для приборов ЭАК принципиальным является вопрос обоснования требований к условиям их эксплуатации. Все приборы ЭАК – выпускаемые или разрабатываемые – можно разделить на две группы: приборы общего назначения и специализированные приборы.

В первую группу входят приборы, применение которых не жестко связано со спецификой контролируемого объекта или определяемого показателя, т.е. возможно их использование для большого числа методик анализа, охватывающих контроль разнотипных объектов и разнообразных показателей. К таким приборам относится большинство хроматографов, спектрофотометров, спектрографов, спектрофлуориметров, полярографов и масс-спектрометров. До недавнего времени концепция аналитического приборостроения основывалась именно на создании данной группы приборов, которые в равной степени предназначались для аналитического контроля в различных областях.

Вторая группа включает приборы, предназначенные для определения конкретного компонента в конкретном объекте контроля (пример – анализатор  $\text{SO}_2$  в промышленных выбросах или анализатор нефтепродуктов в водах).

Приборы обеих групп могут применяться в ЭАК при наличии обязательного методического обеспечения.

С позиций ЭАК специализированные приборы предпочтительнее приборов общего назначения, поскольку они реализуют ограниченное число методик и обычно разрабатываются для определения конкретных компонентов в конкретном объекте анализа. Однако если принять



концепцию исключительного использования специализированных приборов в ЭАК, то необходимо расширить номенклатуру определяемых одним типом прибора веществ-загрязнителей и тем самым усложнить конструкцию, т.е. по существу переходить к приборам общего назначения или создавать огромное количество специализированных приборов, способных в совокупности обеспечить определение подлежащих ЭАК веществ в данном объекте, что экономически невыгодно. Отметим, что специализированные приборы удобны для стационарных постов контроля, передвижных лабораторий и природопользователей с загрязнителями не слишком широкого, но устойчивого круга.

В целом же приборы общего назначения остаются в аппаратурном обеспечении ЭАК, однако они должны поставляться только вместе с необходимым пользователю методическим обеспечением. Например, атомно-адсорбционный и атомно-флуоресцентный спектрометр "Квант" поставляется в госконтрольные службы Минэкологии РФ вместе с унифицированной методикой определения тяжелых металлов в природных, питьевых и сточных водах.

Таким образом, понятие "специализированный прибор" ЭАК распространяется фактически и на приборы общего назначения. Отличие состоит в том, что методическое обеспечение приборов общего назначения "открыто" для пользователя и разработчика и при необходимости может пополняться и совершенствоваться.

Актуальным направлением аналитического приборостроения является разработка многоцелевых приборных комплексов, которые построены по блочно-модульному принципу и позволяют определить разнообразные макро- и микрокомпоненты в разнообразных объектах.

## Метрологическое обеспечение ЭАК

Под метрологическим обеспечением понимают установление и применение научных и организационных основ, технических средств, правил и норм, необходимых для достижения единства и требуемой точности результатов измерений. Блок метрологического обеспечения неразрывно связан с тремя ранее рассмотренными блоками, а решение проблем в его рамках - прежде всего с методологией получения оценок требуемой и реально достигаемой точности результатов ЭАК, контролем качества этих результатов (quality control) и обеспечением (гарантией) качества (quality assurance) аналитической информации. В блоке метрологического обеспечения ЭАК целесообразно выделить следующие основные направления:

- развитие научных основ метрологии ЭАК;
- разработка и внедрение нормативно-технической документации, регламентирующей контролируемые составляющие погрешностей результатов анализа, способы их оценок и контроля, требования к методикам ЭАК и средствам метрологического обеспечения;

- разработка и внедрение средств метрологического обеспечения, включая разработку стандартных образцов (СО) состава и свойств, аттестованные смеси (прежде всего газовые), стандартные растворы и др.

Наибольшие осложнения вызывает решение проблем по разработке и порядку применения СО состава и свойств объектов окружающей среды. Дискуссии о возможности создания таких СО ведутся постоянно. Реально мы располагаем СО состава воды, почв, а также многих неорганических и органических веществ, например пестицидов, которые используют для градуировки приборов и контроля точности результатов ЭАК. Существует еще одна важная проблема, которая не выходит за рамки метрологического обеспечения ЭАК, а скорее аккумулирует последнюю. Речь идет об обеспечении качества химической информации.

### **Обеспечение качества химической информации**

При ЭАК получаемая информация служит фундаментом для принятия принципиальных решений и предписывания правил. Качество аналитической информации определяется степенью ее достоверности. Система обеспечения качества, состоящая из подсистем аттестации, контроля и оценки качества, с одной стороны, является надежным вспомогательным средством производства информации и, с другой - доказательством надежности. Работы по обеспечению качества результатов химического анализа в области ЭАК носят узковедомственный характер и не распространяются на всю систему ЭАК, поскольку контроль качества данных природопользователей вообще не проводится. Таким образом, необходимо создание общей системы обеспечения качества аналитических работ, что должно быть регламентировано соответствующим НТД.

Одной из общепринятых форм комплексной оценки ЭАК аналитических служб и лабораторий, официальным признанием в этой области должна стать их аккредитация на государственном или аттестация на ведомственном уровне.

### **Хроматографические методы в анализе объектов окружающей среды**

Наиболее широко в системе методов и средств измерения ЭАК представлены хроматографические методы анализа. Это объясняется тем, что при анализе многокомпонентных систем с низким содержанием определяемых веществ на уровне ppm и ppb у хроматографических методов нет альтернативы. Немаловажным фактором является в современных условиях и очень низкая цена анализа в расчете на один компонент, т.к. одновременно определяется до 100 веществ за один ввод пробы. Кроме того, хроматографический анализ легко автоматизи-

зируется по линии ввод пробы - условия разделения - обработка аналитического сигнала - получение и хранение аналитической информации. При этом одновременно проводится идентификация компонентов смеси и их количественное определение. Сочетание хроматографического разделения с масс-спектрометрическим детектированием позволяет, например, определять до 50 000 органических соединений-загрязнителей в воздухе. Использование атомно-эмиссионного детектора в ВЭЖХ открывают перспективу определения на уровне ПДК тяжелых металлов-токсикантов (Sn, Hg, Pb) в водах, почвах, донных отложениях. Широкие возможности в анализе загрязнений объектов окружающей среды представляют различные варианты многомерной хроматографии GC-GC, LC-GC, LC-LC и другие.

Большой прогресс достигнут в создании методов и приборов Hand GC - переносных портативных хроматографов, позволяющих определять до 40 органических загрязнителей воздуха (Voyager, США).

Анализу вод хроматографическими методами посвящено за последние 10 лет: ВЭЖХ - 1 400 публикаций; ГХ - 3 650 публикаций. Последние нормативные документы - санитарные правила и нормы (СанПиН) для питьевой воды - предполагают определение 763 органических веществ: из них галогенсодержащих - 74, азотсодержащих - 198, фосфорсодержащих - 97, кислородосодержащих - 163, серосодержащих - 56, гетероциклических - 87, элементоорганических - 20.

В каждом регионе утверждается разный набор контролируемых в питьевой воде загрязнений в зависимости от специфики предприятий, работающих на его территории.

## 2. МОНИТОРИНГ ВОДНЫХ СРЕД

Вода является одним из самых ценных природных ресурсов нашей планеты, без нее невозможно существование человечества. Антропогенное загрязнение естественных водоемов началось много веков назад, постоянно возрастало с развитием цивилизации и в настоящее время достигло планетарных масштабов.

Растущая озабоченность относительно качества природных, питьевых вод, вод хозяйственного назначения, безопасности сточных вод привела различные международные организации (Европейское сообщество, Агентство по охране окружающей среды США) и объединенные регулирующие органы к необходимости составления перечня приоритетных загрязнителей и выработки соответствующих правил для их контроля.

*Список приоритетных загрязнителей*, принятый Европейским сообществом (ЕС) в 1982г., насчитывает 129 веществ. Столько же веществ входит в аналогичный перечень, принятый Агентством по охране окружающей среды США. Позднее к списку ЕС были добавлены еще три вещества.

В обоих "черных списках" можно выделить следующие основные группы веществ:

- неорганические соединения;
- летучие органические соединения;
- органические соединения средней летучести;
- полициклические ароматические углеводороды;
- пестициды, гербициды и бифенилы;
- фенолы;
- анилины и нитроароматические соединения;
- бензидины;
- оловоорганические соединения;
- другие соединения.

В некоторых случаях были установлены максимально допустимые концентрации. Например, содержание пестицидов и полиядерных ароматических углеводородов в питьевой воде не должно превышать 0,1 мкг/л (или 0,1 ррв). ЕС, в отличие от американского Агентства по охране окружающей среды, не регламентировало аналитические методы для определения опасных загрязнителей. Разрешено использовать любой метод, чувствительность которого позволяет определять загрязнители на уровне предельно допустимых концентраций.

В проведении мониторинга вод различной природы и различного назначения можно выделить следующие этапы:

- отбор пробы;
- пробоподготовка;
- обнаружение и идентификация ожидаемых компонентов;
- измерение концентрации найденных компонентов.

## Отбор пробы

Отбор пробы воды является важной частью ее анализа, необходимым условием получения правильных результатов. Ошибки, возникающие из-за неправильного отбора проб, в дальнейшем исправить невозможно.

Условия, которые следует соблюдать при отборе проб, настолько разнообразны, что нельзя дать подробных рекомендаций для всех случаев в соответствии со всеми требованиями. Основные принципы, которые необходимо соблюдать при отборе проб, состоят в следующем:

- проба воды должна отражать условия и место ее отбора;
- отбор, хранение, транспортировка и работа с пробой должны проводиться так, чтобы не произошло изменений в содержании определяемых компонентов или в свойствах воды;
- объем пробы должен быть достаточным и должен соответствовать применяемой методике анализа.

*Место для отбора пробы* выбирают в соответствии с целями анализа и с учетом всех обстоятельств, которые могли бы оказать влияние на состав взятой пробы.

Так, при отборе проб *поверхностных и подземных вод* необходимо внимательно обследовать все источники поступления воды в водоем, выявить возможные источники загрязнения водоема. Место для отбора проб *сточных вод* выбирают только после подробного ознакомления с технологией производства, расположением цехов, системой канализации, назначением и работой отдельных элементов станции очистки и т.д.

В соответствии с целями анализа проводят *разовый* или *серийный* отбор проб. При разовом отборе пробу берут один раз в определенном месте и рассматривают результаты одного анализа. Этот способ применяется в редких случаях, когда результатов единичного анализа достаточно для суждения о качестве исследуемой воды (например, при постоянстве состава воды, как это наблюдается для глубинных грунтовых вод). В большинстве случаев состав воды изменяется в зависимости от места и времени отбора пробы, в этих случаях проводят *серийный* отбор проб. При анализе серии взятых проб определяется изменение содержания отдельных компонентов с учетом места, времени отбора или обоих этих факторов. Полученные результаты обрабатываются статистически.

Типичным примером серийного отбора проб является *зональный* отбор. Пробы отбирают с различной глубины по выбранному створу водохранилища, озера, пруда и т.д. Другой распространенный тип серийного отбора проб – *отбор через определенные промежутки времени*. Позволяющий следить за изменением качества воды во времени или

же в зависимости от ее расхода. При этом можно получить сведения о сезонных или дневных изменениях качества воды.

Различают два основных вида проб: *простую и смешанную*. Простую пробу получают путем однократного отбора всего требуемого количества воды. Анализ простой пробы дает сведения о составе воды в данный момент в данном месте. Смешанную пробу получают, сливая простые пробы, взятые в одном и том же месте через определенные промежутки времени или отобранные одновременно в различных местах обследуемого объекта. Эта проба характеризует средний состав воды исследуемого объекта или средний состав за определенный период времени (за час, смену, день и т.д.), или, наконец, средний состав с учетом как места, так и времени. Смешанную пробу нельзя отбирать за период больше одних суток. При необходимости более длительного хранения пробу консервируют. Смешанную пробу нельзя использовать для определения тех компонентов и характеристик воды, которые легко изменяются со временем (растворенные газы, рН и т.д.). Эти определения проводят в каждой составляющей пробы отдельно.

*Количество пробы*, которое необходимо отобрать, зависит от числа определяемых компонентов. Чаще всего, это 1-2л воды.

В качестве *сосудов* для отбора и хранения проб обычно используют бутылки из химически стойкого стекла. Закрывают их резиновыми или стеклянными притертыми пробками. В специальных случаях используют полиэтиленовые бутылки или термосы. Посуда должна быть тщательно вымыта, обезжирена и высушена.

После отбора проб делается *запись*, в которой указывают вид и происхождение воды, точное место, день и час отбора, способ консервирования.

Если анализ воды проводится не на месте отбора пробы или не в тот же день в лаборатории, то пробу *консервируют*. Необходимость консервирования обусловлена тем, что некоторые характеристики воды при хранении изменяются (температура, рН, содержание различных газов; некоторые вещества могут выпасть в осадок, другие, наоборот, раствориться и т.д.). В неконсервированной пробе могут также протекать различные биохимические процессы, вызванные деятельностью микроорганизмов или планктона. Универсального консервирующего средства не существует. Для полного анализа воды следует отобрать пробу в несколько бутылей, в которые добавляют различные консервирующие вещества. Пробы для определения всех видов связанного азота, окисляемости, пиридина консервируют, прибавляя к ним серную кислоту, при определении взвешенных частиц и сухого остатка добавляют к пробам хлороформ, для определения фенолов – пробы подщелачивают и т.д. Довольно затруднительным является консервирование сточных вод, особенно при наличии в пробе нерастворимых веществ, т.к. консервирующее вещество может оказать ме-

шающее действие. Консервирование сточных вод химическими реагентами проводят лишь в тех случаях, когда консервирующий реагент не мешает определению компонентов анализируемой воды и если невозможно провести определение сразу после отбора проб.

### *Пробоподготовка*

Подготовка пробы обычно является обязательной стадией в анализе воды. Лишь в исключительных случаях удается избежать этого и использовать прямой ввод пробы (например, при определении в питьевой воде тригалометанов методом капиллярной газовой хроматографии с электронно-захватным детектором или полиядерных ароматических углеводородов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с флуоресцентным детектированием).

Слишком разбавленные или сложные по составу образцы приходится подвергать ряду специфических процедур, чтобы сделать возможным их исследование на имеющейся аналитической аппаратуре и достичь эффективного разделения и детектирования. Подготовка пробы может ограничиваться только концентрированием исходного образца, а может включать также и фракционирование содержащихся в пробе компонентов. Для концентрирования пробы и разделения ее на фракции могут применяться выпаривание, отгонка, дистилляция, вымораживание, осаждение и соосаждение, экстракция, сорбция, хроматография и другие методы.

*Выпаривание* воды является самым простым и доступным способом концентрирования. Концентрации растворенных веществ можно увеличить при этом в 10-1000 раз. Однако метод не лишен довольно существенных недостатков:

- при выпаривании концентрируются не только определяемые в воде микрокомпоненты, но и макрокомпоненты, которые при высоких концентрациях обычно мешают определению;

- при значительном концентрировании выпариванием нередко выпадают осадки, отделение которых фильтрованием может привести к потере определяемых компонентов проб;

- если определяемые вещества летучи, то при выпаривании может произойти частичное или даже полное удаление их из пробы;

- при выпаривании возможно загрязнение пробы веществами, извлекаемыми из материала посуды.

Значительно эффективнее можно использовать выпаривание после экстракции (выпаривание экстрагента). Увеличение концентрации определяемого вещества в этом случае будет равно произведению результатов обоих процессов – экстракции и выпаривания. Кроме того, при этом отделяются все неэкстрагируемые примеси.

Методом *отгонки* микрокомпонентов (при атмосферном давлении или в вакууме) концентрируют летучие вещества (аммиак, летучие фенолы, летучие кислоты и др.), а также неопределяемые компоненты, которые можно превратить в летучие вещества (например, фтор в виде  $\text{SiF}_4$ , цианиды в виде  $\text{HCN}$ ). При отгонке следует всегда учитывать возможность разложения отделяемого соединения и неполноту его отгонки.

Концентрирование примесей *вымораживанием* основано на том, что при замерзании части водного раствора растворенные компоненты остаются в жидкой фазе. Этот метод применяют для концентрирования веществ, обладающих достаточной растворимостью в воде при низких температурах, и в особенности гидрофильных веществ, трудно извлекаемых из воды другими методами. К преимуществам метода относятся:

- незначительные потери летучих соединений;
- отсутствие загрязнения применяемыми реактивами;
- значительно меньшая опасность изменения компонентного состава исследуемой воды вследствие протекания каких-либо превращений определяемых веществ.

Основными факторами, определяющими эффективность процесса вымораживания, являются *скорость нарастания льда, возможность отвода веществ* из зоны раствора, прилегающей к намерзающему льду, и *структура* получаемого льда.

Возможны различные варианты проведения процесса, из которых чаще всего используют следующие:

- в простейшем случае анализируемую воду помещают в конусообразный сосуд, расширяющийся кверху. Вымораживают основную массу воды в морозильной камере при температуре  $-12^\circ\text{C}$  или в бане с охлаждающей смесью. Способ очень прост, однако здесь практически нет возможности влиять на параметры, определяющие эффективность процесса;

- по *Бейкеру*, исследуемую воду помещают в круглодонную колбу, емкость которой должна в 4-5 раз превышать объем пробы. Колбу с пробой погружают под углом  $60^\circ$  в охлаждающую смесь с температурой  $-12^\circ\text{C}$  и вращают с частотой 80 оборотов/мин. При необходимости можно варьировать температуру вымораживания и частоту вращения, влияя таким образом на скорость намерзания льда и быстроту отделения от поверхности льда слоя воды, более концентрированного чем остальной раствор. Вымораживание по Бейкеру проводят до замерзания приблизительно 9/10 раствора. Хладоагентами могут быть солевой раствор, фенолы, жидкий аммиак и др.;

- оригинальным вариантом вымораживания является так называемый *метод направленной кристаллизации*. Он осуществляется на специальной установке, обеспечивающей постепенное погружение



пробирок с исследуемой водой в охлаждающую смесь при постоянном и достаточно интенсивном перемешивании жидкой фазы около границы лед-вода. Нарастание кристалла льда здесь происходит снизу вверх. Метод позволяет максимально варьировать условия эксперимента и влиять таким образом на эффективность процесса.

Существенным ограничением метода вымораживания является резкое падение эффективности при анализе систем с высоким солевым фоном. При этом получают только 10-12-кратное обогащение. Уменьшение эффективности концентрирования наблюдается при этом в явной мере для всех компонентов раствора. Оно связано с нарушением структуры льда и захватом уже сконцентрированной фазы намерзающими кристаллами.

**Соосаждение** является одним из самых эффективных методов концентрирования при определении неорганических веществ. Таким способом часто выделяют очень малые (следовые) количества определяемого металла из большого объема сточной воды. Для этого вводят в достаточном количестве соль другого металла (макрокомпонент, носитель, коллектор) и осаждают этот металл подходящим реагентом. Образующийся осадок увлекает с собой и микрокомпоненты – определяемый металл. Выпавший осадок растворяют в возможно меньшем объеме необходимого растворителя и анализируют полученный концентрат. Методом соосаждения можно достигнуть повышения концентрации в десятки тысяч раз.

Одним из важнейших методов, применяемых для концентрирования неорганических и органических веществ, является **экстракция**. Наиболее часто используемая при анализе воды **жидкостно-жидкостная экстракция** может проводиться встряхиванием анализируемого образца с органическим раствором в делительной воронке или автоматически, при использовании экстрактора непрерывного действия. В зависимости от условий проведения процесса экстракты могут содержать малолетучие загрязнители средней и малой полярности (универсальная экстракция малолетучих веществ), кислоты или основания (селективная экстракция при соответствующих значениях pH).

К недостаткам метода жидкостно-жидкостной экстракции следует отнести следующие:

- процесс экстрагирования может отнимать много времени;
- зачастую используются токсичные растворители;
- разделение органической и водной фаз часто затруднено образованием устойчивой эмульсии (особенно в ручной экстракции).

Обычно объем получаемого экстракта довольно велик, поэтому в некоторых случаях (например, при использовании для анализа воды хроматографических методов) необходима дополнительная операция - выпаривание и концентрирование.

К применяемым в методе экстракции экстрагентам предъявляют следующие требования:

- экстрагент должен обладать хорошей способностью извлекать одно определяемое вещество или группу веществ;
- он должен отличаться малой растворимостью в воде;
- желательно, чтобы экстрагент имел достаточно высокую температуру кипения (не ниже 50°C);
- плотность экстрагента должна как можно больше отличаться от плотности анализируемого раствора;
- экстрагент не должен взаимодействовать с компонентами анализируемого раствора;
- он должен быть чистым и легко регенерироваться в лабораторных условиях.

При выборе наиболее подходящего экстрагента используют справочные данные по коэффициентам распределения, по растворимости соединений в воде и в различных органических растворителях. Можно также ориентироваться на химическое сродство экстрагируемого вещества и экстрагента.

В последнее время широко используется также *твердофазная экстракция*, основанная на разделении и концентрировании в результате сорбционных или ионообменных процессов. Этот способ пригоден для извлечения из воды соединений как малой и средней, так и высокой полярности (в зависимости от характеристик используемого сорбента). Пробы большого объема могут быть обработаны с использованием достаточно малых количеств твердой фазы, что в свою очередь требует малого объема растворителя для последующей десорбции сконцентрированных соединений. Это снимает необходимость дополнительного выпаривания и существенно уменьшает риск загрязнения образца. Метод является значительно более экспрессным по сравнению с классическими методами выделения и концентрирования.

В зависимости от объема пробы воды и характера анализируемого вещества процесс может быть проведен либо на картридже (патроне, заполненном сорбентом), либо на мембранных дисках. Применение высокоэффективных картриджей часто позволяет проводить полное выделение большого числа загрязнителей. Процесс легко автоматизировать.

Особенно удачным является применение метода твердофазной экстракции для выделения и концентрирования полярных веществ. Загрязнители улавливают и предварительно концентрируют на крупносетчатых пористых синтетических сорбентах, называемых смолами (например, амберлит-ХАД), которые затем высушивают, промывают дихлорметаном и полученный элюат используют для анализа (при необходимости концентрируют его). Элюирование растворителем иногда заменяют термической десорбцией, при этом обеспечивается наи-

более высокая степень обогащения пробы. Ограничение метода связано с недостаточно высокой термической стабильностью полимерных сорбентов, что существенно сужает область его применения.

Еще одним методом выделения и одновременного концентрирования является продувка с последующим улавливанием. Этот метод используют главным образом для анализа неполярных летучих органических соединений перед их хроматографическим определением. Продуваемый через пробу воды инертный газ захватывает летучие органические соединения, которые затем улавливаются на таких адсорбентах, как тенакс или активный уголь и (или) конденсируют в криогенной ловушке. Ловушка с адсорбентом обычно встроена в десорбционную камеру, снабженную мощным нагревательным устройством, которое обеспечивает десорбцию сконцентрированных веществ. Эта методика имеет существенные достоинства, поскольку позволяет выделить "чистую" пробу из грязной воды. Устройство для стриппинга может быть легко смонтировано на газовом хроматографе с подключенными последовательно детекторами электронно-захватным, пламенно-ионизационным, фотоионизационным с десорбцией через замкнутую петлю или с масс-спектрометрическим детектированием. С помощью такой методики могут быть проанализированы загрязнители в питьевой воде при очень низких концентрациях – на уровне мкг/л или даже нг/л.

При определении летучих веществ можно использовать для целей концентрирования также *парофазный анализ*. Его применяют в двух вариантах: *статическом* и *динамическом*. В статическом варианте пробу воды помещают в специальный сосуд, плотно закрывают и термостатируют для того, чтобы перевести летучие компоненты в газовую фазу. Анализ полученной газовой фазы проводят с помощью метода хроматографии с использованием насадочных или капиллярных колонок. Проба отбирается после установления равновесия между газовой и жидкой фазой.

Для увеличения чувствительности применяют динамический вариант парофазного анализа. В этом случае фазовое равновесие постоянно нарушается вследствие продувки сосуда с образцом инертным газом. Выдуваемые компоненты собирают на адсорбенте (например, на тенаксе) или улавливают в криогенной ловушке и после десорбции вводят в газовый хроматограф. Статический вариант парофазного анализа позволяет определять летучие примеси на уровне мкг/мл, динамический – на уровне мкг/л. Предварительная обработка пробы (высаливание примесей сульфатом натрия или изменение рН пробы) часто увеличивает чувствительность и воспроизводимость результатов анализа.

Загрязнители обычно присутствуют в воде на уровне следов в диапазоне от 1 мкг/л (1ppb) до 1 нг/л (1ppt). Пределы обнаружения большинства методов близки к значениям предельно допустимых концентраций, поэтому для определения примесей требуется самая высокая чувствительность аналитических приборов. Задача выбора оптимальной аналитической методики и прибора в мониторинге решается с учетом типа определяемых веществ и требуемых пределов обнаружения.

Методы анализа, используемые в современных лабораториях, занимающихся контролем окружающей среды, включают

- различные варианты оптических методов анализа (например, спектрофотометрия в видимой УФ- и ИК-областях, атомно-абсорбционная и эмиссионная спектрометрия);
- хроматографические методы (газовая, жидкостная, сверхкритическая);
- электроаналитические методы (вольтамперометрия, ионометрия и другие).

Ни один из перечисленных методов не является универсальным, некоторые из них пригодны для определения только органических веществ, другие – неорганических.

**Оптические методы**, в частности, классические фотометрические и спектрофотометрические методы, основанные на образовании определяемыми компонентами окрашенных соединений с разнообразными реагентами, издавна и широко применяются для целей мониторинга окружающей среды. В последние десятилетия все большее значение приобретают также атомно-абсорбционная и эмиссионная (флуоресцентная) спектрометрия, методы, позволяющие определить большое число химических элементов в неорганических матрицах с крайне низкими пределами обнаружения (при абсолютных содержаниях приблизительно  $10^{-14}$ нг). Повышению чувствительности определений этими методами способствуют простейшая предварительная пробоподготовка или концентрирование (экстракция, упаривание проб воды и т.п.).

**Хроматографические методы** часто оказываются незаменимыми для идентификации и количественного определения органических веществ со сходной структурой. При этом наиболее широко используемыми для рутинных анализов загрязнителей окружающей среды являются *газовая и высокоэффективная жидкостная хроматография*. Газохроматографический анализ органических загрязнителей в питьевой и сточных водах сначала основывался на использовании насадочных колонок, позднее распространение получили и кварцевые капиллярные колонки. Внутренний диаметр капиллярных колонок составляет обычно 0,20-0,75 мм, длина - 30-105 м. Оптимальные результаты при анализе загрязнителей в воде достигаются чаще всего при использова-

нии капиллярных колонок с различной толщиной пленки из метилфенилсиликонов с содержанием фенильных групп 5 и 50%. Уязвимым местом хроматографических методик с использованием капиллярных колонок часто становится система ввода пробы. Системы ввода пробы можно подразделить на две группы: универсальные и селективные. К универсальным относятся системы ввода с делением и без деления потока, "холодный" ввод в колонку и испарение при программировании температуры. При селективном вводе используют продувку с промежуточным улавливанием в ловушке, парофазный анализ и т.д. При использовании универсальных систем ввода в колонку поступает вся проба полностью, при селективной инъекции вводится только определенная фракция. Результаты, получаемые при селективном вводе, являются существенно более точными, поскольку попавшая в колонку фракция содержит только летучие вещества, и техника при этом может быть полностью автоматизирована.

Газохроматографические детекторы, используемые в мониторинге загрязнителей, часто подразделяют на универсальные, откликающиеся на каждый компонент в подвижной фазе, и селективные, реагирующие на присутствие в подвижной фазе определенной группы веществ со сходными химическими характеристиками. К универсальным относятся пламенно-ионизационный, атомно-эмиссионный, масс-спектрометрический детекторы и инфракрасная спектрометрия. Селективными детекторами, используемыми в анализе воды, являются электронно-захватный (селективен к веществам, содержащим атомы галогенов), термоионный (селективен к азот- и фосфорсодержащим соединениям), фотоионизационный (селективен к ароматическим углеводородам), детектор по электролитической проводимости (селективен к соединениям, содержащим атомы галогенов, серы и азота). Минимально детектируемые количества веществ - от нанogramмов до пикogramмов в секунду.

**Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ)** является идеальным методом для определения большого числа термически неустойчивых соединений, которые не могут быть проанализированы с помощью газовой хроматографии. Объектами анализа методом жидкостной хроматографии в настоящее время часто становятся современные агрохимикаты, в число которых входят метилкарбонаты и фосфорорганические инсектициды, другие нелетучие вещества. Высокоэффективная жидкостная хроматография получает все большее распространение среди других методов, применяемых в мониторинге окружающей среды, еще и потому, что имеет блестящие перспективы в плане автоматизации пробоподготовки.

Колонки для ВЭЖХ, которые чаще всего используют в анализах загрязнителей окружающей среды, имеют длину 25 см и внутренний диаметр 4.6 мм. Заполняются они сферическими частицами силикагеля

размером 5-10 мкм с привитыми октадецильными группами. В последние годы появились колонки с меньшим внутренним диаметром, заполненными частицами меньшего размера. Использование таких колонок приводит к уменьшению расхода растворителей и продолжительности анализа, увеличению чувствительности и эффективности разделения, а также облегчает проблему подключения колонок к спектральным детекторам. Колонки с внутренним диаметром 3,1 мм снабжают предохранительным картриджем (форколонкой) для увеличения срока службы и улучшения воспроизводимости анализов.

В качестве детекторов в современных приборах для ВЭЖХ используются обычно УФ-детектор на диодной матрице, флуоресцентный и электрохимический.

Электроаналитические методы, которые обычно применяют в анализе воды для определения неорганических компонентов, часто уступают по чувствительности методам газовой и жидкостной хроматографии, атомно-адсорбционной спектрометрии. Однако здесь используется более дешевая аппаратура, иногда даже в полевых условиях. Основными электроаналитическими методами, применяемыми в анализе воды, являются *вольтамперометрия, потенциометрия и кондуктометрия*. Наиболее эффективными вольтамперометрическими методами являются дифференциальная импульсная полярография (ДИП) и инверсионный электрохимический анализ (ИЭА). Сочетание этих двух методов позволяет проводить определение с очень высокой чувствительностью - приблизительно  $10^{-9}$  моль/л, аппаратное оформление при этом несложно, что дает возможность делать анализы в полевых условиях. На принципе использования метода ИЭА или сочетания ИЭА с ДИП работают полностью автоматизированные станции мониторинга. Методы ДИП и ИЭА в прямом варианте, а также в сочетании друг с другом используют для анализа загрязненности воды ионами тяжелых металлов, различными органическими веществами. При этом часто способы пробоподготовки являются гораздо более простыми, чем в спектрометрии или газовой хроматографии. Преимуществом метода ИЭА является (в отличие от других методов, например, атомно-адсорбционной спектрометрии) также способность "отличать" свободные ионы от их связанных химических форм, что важно и для оценки физико-химических свойств анализируемых веществ, и с точки зрения биологического контроля (например, при оценке токсичности вод). Время проведения анализа иногда сокращается до нескольких секунд за счет повышения скорости развертки поляризующего напряжения.

*Потенциометрия* с применением различных ионоселективных электродов используется в анализе воды для определения большого числа неорганических катионов и анионов. Концентрации, которые удастся определить таким способом,  $10^0$ - $10^{-7}$  моль/л. Контроль с помощью ионоселективных электродов отличается простотой, экспрес-

ностью и возможностью проведения непрерывных измерений. В настоящее время созданы ионоселективные электроды, чувствительные к некоторым органическим веществам (например, алкалоидам), поверхностно-активными веществами и моющими веществами (детергентам). В анализе воды используются компактные анализаторы типа зондов с применением современных ионоселективных электродов. При этом в ручке зонда смонтирована схема, обрабатывающая отклик, и дисплей.

*Кондуктометрия* используется в работе анализаторов детергентов в сточных водах, при определении концентраций синтетических удобрений в оросительных системах, при оценке качества питьевой воды. В дополнение к прямой кондуктометрии для определения некоторых видов загрязнителей могут быть использованы косвенные методы, в которых определяемые вещества взаимодействуют перед измерением со специально подобранными реагентами и регистрируемое изменение электропроводности вызывается только присутствием соответствующих продуктов реакции. Кроме классических вариантов кондуктометрии применяют и ее высокочастотный вариант (осциллометрию), в котором индикаторная электродная система реализуется в кондуктометрических анализаторах непрерывного действия.

Примеры использования жидкостной хроматографии в анализе водных сред приведены в таблице 1 (по материалам конференций «Экоаналитика - 96» и «Экоаналитика - 98»).

ВЭЖХ и ТСХ в хроматографическом анализе загрязнителей водных сред.  
(В таблице представлены данные, опубликованные в виде тезисов и представленные в виде докладов  
(устных и стенограмм) на Всероссийских конференциях "Экоаналитика-96" и «Экоаналитика-98»)

Объект анализа	Соединение	Дополнительные сведения
ВЭЖХ, нон-парная (речная вода)	Hg(II) Cd(II)	концентрирование на Диалак ИДК (г. Москва) десорбция унитиолом (2 мл 5*10 <sup>-4</sup> М) 0,8 мг/мл Hg(II) 0,4 мг/мл Cd(II) степень извлечения 90%
ВЭЖХ (природные и сточные воды)	фенолы	концентрирование после дистилляции и экстрагирования
ВЭЖХ (воды природной)	фенолы (хлорированные)	электрохимическое детектирование (амперометрическая регистрация)
Ионная хроматография (природная карбонатная минеральная вода)	неорганические катионы и анионы	портативный ионный хроматограф IC-2000 с кондуктометрическим детектором
ВЭЖХ	фосфорорганические пестициды	Shimadzu LC-6A УФ-детектор
ТСХ	пестициды (фосфоросодержащие)	детектирование каталитическим методом (реакция окисления 0-диаанилида перексидом водорода)
ТСХ (под давлением) в экзандлизе	формальдегид	анализ в виде алдукта с димедоном
ТСХ (вода, почва, растения)	рауцидан	экстракция, очистка экстракта на ионообменных смолах, проявление нингидрином
ВЭТСХ (питьевая вода)	гербициды на основе фенолсочевяны	качественный и количественный анализ на HPLC RP-18 T-254
ВЭТСХ (питьевая вода)	ПАУ	импретнированные кофеином силикагель (Merck). Температура разделения 15°C



### 3. МОНИТОРИНГ ВОЗДУШНОЙ СРЕДЫ

Содержание химических загрязнителей в окружающей среде в СССР начали контролировать в 1925г., когда определили первые значения ПДК для воздушной среды рабочей зоны. Нашей стране (РФ как правопреемнице СССР) принадлежит приоритет в разработке ПДК вредных веществ (ВВ) в атмосферном воздухе. В 1949г. В.А. Рязановым были сформулированы основные принципы гигиенического нормирования атмосферных загрязнителей:

1) допустимой может быть признана только такая концентрация того или иного вещества в атмосферном воздухе, которая не оказывает на человека прямого или косвенного вредного или неприятного действия, не снижает его работоспособности, не влияет на его самочувствие и настроение;

2) привыкание к вредным веществам должно рассматриваться как неблагоприятный момент и недопустимость изучаемой концентрации;

3) недопустимыми являются такие концентрации ВВ, которые неблагоприятно влияют на растительность, климат местности, прозрачность атмосферы и бытовые условия жизни населения.

При научном обосновании ПДК ВВ основываются на представлении о наличии порогов в их действии и используют принцип лимитирующего показателя (нормирование по наиболее чувствительному показателю). Так, если запах ощущается при концентрациях, которые не оказывают вредного влияния на организм человека и внешнюю среду, нормирование осуществляется с учетом порога обоняния. Если вещество оказывает на окружающую среду вредное действие в меньших концентрациях, чем влияющие на организм человека, то при гигиеническом нормировании исходят из порога действия этого вещества на внешнюю среду.

Нормирование содержания ВВ проводится на двух уровнях - максимально допустимом (ПДК<sub>м.р.</sub>) и среднесуточном (ПДК<sub>с.с.</sub>). Промежуточные значения имеет ПДК<sub>р.з.</sub>

ПДК<sub>м.р.</sub> - максимальная разовая концентрация ВВ в воздухе населенных мест, мг/м<sup>3</sup>. Эта концентрация не должна вызывать в течение 30 минут рефлекторных (в том числе субсенсорных) реакций в организме человека.

ПДК<sub>с.с.</sub> - среднесуточная предельно допустимая концентрация ВВ в воздухе населенных мест, мг/м<sup>3</sup>. Эта концентрация ВВ не должна оказывать на человека прямого или косвенного воздействия в условиях неопределенного долгого круглосуточного вдыхания.

ПДК<sub>р.з.</sub> - предельно допустимая концентрация ВВ в воздухе рабочей зоны, мг/м<sup>3</sup>. Эта концентрация не должна вызывать у работающего при ежедневном вдыхании в пределах 8 часов в течение всего рабочего стажа заболеваний или отклонений в состоянии здоровья. об-

наруживаемых современными методами исследования непосредственно в процессе работы или в отдаленные сроки.

Как следует из приведенных выше определений различных ПДК, концентрация одного и того же ВВ может заметно меняться, являясь минимальной для ПДКс.с. и максимальной для ПДКм.р.. Кроме этого, в самом определении ПДК заложена идея их изменения, поскольку совершенствование методов диагностики заболеваний позволяет фиксировать отклонения в здоровье человека на принципиально новом уровне.

Классическим примером изменения отношения к токсичности химического соединения является ДДТ, прошедший путь от широко используемого в сельском хозяйстве препарата до супертоксиканта, применение которого запрещено. Перечень ВВ и ПДК для них огромен, приводится в многотомных справочниках и всегда не полон, ибо темпы определения ПДК возможных загрязнителей отстают от темпов появления новых технологий, производств, следовательно, новых выбрасываемых в атмосферу ВВ. Еще медленнее расширяется ассортимент аналитических методик, использующихся для определения ВВ. Не облегчает задачу и отсутствие государственного стандартного образца на воздух.

Примеры минимизации перечня ВВ привели к возникновению понятия предельно допустимые выбросы (ПДВ). В качестве контролируемых в этом перечне фигурирует уже около 300 соединений. Особо важной при таком многообразии ВВ становится их систематизация по степени токсичности (опасности). Принято делить ВВ на четыре группы:

- чрезвычайно опасные (ЧО);
- высокоопасные (ВО);
- умеренно опасные (УО);
- малоопасные (МО).

Деление может проводиться либо по абсолютным значениям ПДКр.з, либо на основе определения соотношений ПДКр.з./ПДКс.с. или ПДКр.з./ПДКм.р.

К ЧО относятся ВВ с ПДКр.з. $<0,1\text{мг/м}^3$ ; ПДКр.з./ПДКс.с.=10 и ПДКр.з./ПДКм.р.=8. Для всех других классов ПДКр.з. увеличиваются в 10 раз при переходе к следующему классу (ВО –  $0,1\text{—}1\text{мг/м}^3$ ; УО –  $1\text{—}10\text{мг/м}^3$ ; МО –  $>10\text{мг/м}^3$ ), а отношение ПДК возрастает (ВО – 46 и 25; УО – 84 и 36; МО – 240 и 130). Поскольку контроль за содержанием всех возможных ВВ невозможен, да и не нужен, в каждом регионе (области, городе) составляется свой перечень анализируемых ВВ, определяемый особенностями имеющихся предприятий. Существует, однако, перечень соединений, подлежащих определению везде и всегда: бенз[а]пирен, диоксины, хлорированные бифенилы, полиароматические углеводороды и т.д.

Для определения ВВ в воздухе могут быть рекомендованы самые разные методы, выбор которых определяется природой анализируемого вещества и его концентрацией. Если предполагаемое соединение присутствует в количестве, менее 5%, говорят об анализе примесей. менее 10-20% - об определении следов веществ.

Если необходим длительный контроль за содержанием какого-либо вещества в данной географической точке, удобно использовать интегрирующие методы. В их основе, как правило, лежат химические процессы. Так, если изучается динамика изменения содержания диоксида серы  $\text{SO}_2$  в атмосфере в течение 4-6 месяцев, в выбранной точке моделируют "природный объект" (например, куст) из ткани, пропитанной  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ . При наличии в воздушных потоках, перемещающихся в данной местности,  $\text{SO}_2$  он взаимодействует с гидроксидом с образованием  $\text{BaSO}_3$ , масса которого может быть определена после озоления "псевдокуста". Знание метеорологических характеристик (скорость перемещения масс, их объем и т.д.) позволит рассчитать содержание  $\text{SO}_2$ .

Чаще всего, однако, отбор пробы воздуха и его анализ представляют собой две разные операции. Пробу воздуха можно отбирать с одновременным накоплением анализируемого компонента или без. Воздух для анализа отбирают:

- в баллоны (создавая в них избыточное давление);
- в газовые пипетки различного объема;
- в стеклянные сосуды, пробки которых снабжены специальным устройством - мешочком из инертного материала, не адсорбирующего на своей поверхности анализируемое вещество, позволяющим вытеснить газ при отборе пробы;
- в систему сообщающихся сосудов, предварительно заполненных раствором, практически не поглощающим анализируемую смесь.

Такой отбор пробы применим лишь в тех случаях, когда концентрация анализируемого ВВ достаточно велика. Если же требуется проводить анализ на уровне ПДКс.с., отбор пробы совмещают с концентрированием определяемых компонентов.

Накопление компонентов на месте отбора пробы можно проводить:

- вымораживанием (при этом ловушка охлаждается, например, твердым  $\text{CO}_2$ , жидким азотом и т.д., а через нее пропускают определенный объем пробы);
- адсорбцией (отделяя примеси или концентрируя их на патроне с адсорбентом);
- абсорбцией (поглощая отдельные компоненты или всю анализируемую смесь специально подобранной жидкостью).

Выбор варианта накопления компонентов пробы будет определяться их концентрацией и особенностями используемого в дальнейшем метода анализа.

Процесс накопления компонентов может быть совмещен с его обнаружением (например, при использовании индикаторных трубок). Индикаторными трубками на уровне ПДКр.з. могут быть обнаружены  $H_2S$ ,  $SO_2$ , фосген,  $HCN$ , ртуть.

При наличии в пробе этих веществ при концентрациях, равных ПДКр.з. или превышающих их, наблюдается появление у трубки окраски. Метод не очень удобен, так как интенсивность окраски будет зависеть от скорости движения пробы через трубку, а количественное определение просто невозможно. Бесспорным достоинством индикаторной трубки является простота ее изготовления, что позволяет быстро и при наличии минимальных навыков у работающего получить инструмент для анализа.

Бесспорно удобным является использование в мониторинге воздушной среды различных газоанализаторов. В основе обнаружения загрязнителя могут лежать самые разные физические и химические явления.

Так, отечественная промышленность предлагает газоанализаторы для контроля содержания в воздухе рабочей зоны, газовых промышленных и вентиляционных выбросах, автомобильных выбросах, технологических газовых средах неорганических газов:

Озон ( $O_3$ )	15-999мкг/м <sup>3</sup>	хемиллюминесцентные анализаторы озона Мод.202АД2.
Оксид и диоксид углерода ( $CO$ , $CO_2$ )	4-400 мг/м <sup>3</sup> $CO$ ? 10-10000мг/м <sup>3</sup> $CO_2$	ИК-оптические газоанализаторы оптогаз АМ
$H_2S$ , $SO_2$ , $NO$ , $NO_2$ , $NH_3$ , $HCl$ , $Cl_2$ , $O_2$	0-n*10мг/м <sup>3</sup> (где $n_{max}=20$ ; $n_{min}$ для $Cl_2=0,5$ )	малогабаритные электрохимические анализаторы Мод. МГЛ-19 и Мод. МГЛ-19М

Анализаторы ОПТОГАЗ-39.01 позволяют обнаруживать пропан, бутан (150-3000 ppm и 0-10000мг/м<sup>3</sup>).

Достоинством современных газоанализаторов является наличие устройств, позволяющих проводить их автокалибровку, управление от внешних устройств, вывод информации на ЭВМ. Блоки обработки информации предназначены для подключения до 32 газоанализаторов-модулей.

Английская фирма Kane-May для контроля дымовых газов изготавливает газоанализатор Quintox, позволяющий использовать любую комбинацию имеющихся газовых датчиков, контролируя содержание оксидов азота  $NO_x$ ,  $CO$  и  $CO_2$ , оксид серы в широком интервале кон-

центраций (например, СО от 0 до 4000 ppm с разрешением 1ppm). Газоанализатор снабжен выносным блоком управления, позволяет проводить распечатку полученных результатов, постоянно обновлять информацию, хранящуюся в памяти.

Ограниченный объем раздела не позволяет дать исчерпывающую информацию обо всех фирмах, изготавливающих газоанализаторы. Необходимо лишь отметить, что их сервисные функции заметно отличаются.

Наряду с достоинствами (возможность селективного детектирования определяемого вещества, портативность) газоанализаторы имеют и недостатки, главный из которых – невозможность фиксировать изменения качественного состава анализируемой воздушной среды при расширении ассортимента загрязнителей.

В значительной степени этих недостатков лишены портативные газовые хроматографы. При анализе объектов, представляющих собой микрокомпонентные смеси переменного состава, хроматографии нет альтернативы. В пересчете на стоимость определения одного компонента хроматография имеет очень низкую себестоимость, обладая одновременно высокой селективностью и чувствительностью определения.

Использование портативных хроматографов фирмы "Цвет" (РФ), укомплектованных фотоионизационным детектором, позволяет, например, без предварительного концентрирования определять содержание в воздухе полиароматические углеводороды и фталаты.

Портативные хроматографы, изготавливаемые фирмой "Цвет", могут иметь массу от 3 г до 10 кг, позволяя определять органические и неорганические вещества при контроле загрязнителей воздушной среды, поиске утечки газов и т.д.

Так, микрохроматограф серии "МХ", снабженный сменными детекторами четырех типов (ДТП, ПИД, ФИД, ТИД), капиллярными и микронасадочными колонками кассетного типа, позволяет детектировать бензол на уровне  $1 \cdot 10^{-11}$  г/мл. Оперативный контроль органических примесей (ацетон, бензол, гексан, толуол, бутилацетат, этилбензол, ксилолы и т.д.) на уровне ПДК в атмосферном воздухе, воздухе рабочей зоны, при обнаружении утечки газа и т.п. может проводиться с использованием газового переносного хроматографа "Цвет П-182" с высокочувствительной детектирующей системой, позволяющей анализировать пробу без предварительного обогащения (предел обнаружения по бензолу –  $5 \cdot 10^{-12}$  г/мл). Более громоздким, пригодным для использования лишь при наличии передвижной лаборатории, является лабораторный газовый хроматограф ХПМ-5М, выпускаемый в трех модификациях, отличающихся набором дополнительных устройств и детекторов. ХПМ-5М предназначен для качественного и количественного анализа сложных смесей органических и неорганических веществ с температурой кипения до 300°C.

Среди иностранных фирм-изготовителей портативного хроматографического оборудования безусловным лидером является PHOTOVAC (Голландия). Изготавливаемые фирмой портативные и переносные приборы предназначены для определения летучих органических соединений в воздухе, воде и почве при проведении контроля окружающей среды, воздуха рабочей зоны, производства. Достижением в мониторинге является изготовление ионизационных детекторов, таких как MicroFID и 2020. Ионизационные детекторы – это питаемые от батарей легкие переносные приборы (от 8,8 до 3,7 кг) для определения общего содержания легких углеводородов в режиме мониторинга или анализа отдельных проб. Встроенный насос отбирает пробу через фильтр, через 3 секунды получается результат. В случае превышения допустимых концентраций инициируется световой или звуковой сигнал. Накопленные результаты могут быть переданы на персональный компьютер. MicroFID позволяет открывать от 0,5 до 50000ppm летучих органических соединений и снабжен удлиненным зондом для забора пробы. Миниатюрный фотоионизационный детектор 2020 может комплектоваться стандартной лампой на 10,6 ЭВ и другими лампами (11,7; 10,0; 9,5; и 8,4 ЭВ). Имеет простую калибровочную систему (по изобутилену).

Портативные хроматографы SnapShotGX и Voyager (около 4 и 7 кг, соответственно) удобны в управлении, памяти прибора достаточно для выполнения и обработки результатов 500 анализов, результаты анализа можно ввести в компьютер. В состав SnapShotGX входят 11 модулей, запрограммированных на измерение определенных компонентов (например, 1 – бензол (0,1-50ppm), толуол (1-200ppm), суммарная C<sub>8</sub> ароматика (этилбензол и ксилол – 1-200ppm), время анализа – 10 минут; 2 – тетрачлорэтилен (1-100ppm) и трихлорэтилен (5-220ppm), время анализа – 5 минут и т.п.) и легко заменяемых один на другой.

Более полифункциональным является Voyager с ФИД или ЭЗД, поскольку позволяет осуществлять ввод пробы как шприцем, так и через дозирующее устройство с помощью встроенного насоса, снабжен тремя капиллярными колонками и обратной продувкой. Возможна работа в трех режимах. Предусмотрен режим работы как для неквалифицированного оператора (цикл запрограммированных анализов), так и для квалифицированного, которому открыт доступ к изменению различных параметров прибора. С помощью встроенного микропроцессора можно рассчитать до 50 пиков и провести калибровку по трем точкам для 25 компонентов.

Удобство использования портативных хроматографов состоит еще и в том, что при отборе пробы не нужно входить в зону, содержащую загрязнители, поскольку все они (как правило) снабжены устройствами для проведения дистанционного анализа. Следует помнить, что портативные приборы всегда имеют более жесткие ограничения на их

использование в анализе, чем приборы в стационарной аналитической лаборатории. При правильной организации деятельности аналитической лаборатории хроматографический метод в контроле загрязнителей воздушной среды не имеет альтернативы. Действительно, его использование позволяет определять как органические соединения различного строения с  $T \leq 400-450^\circ\text{C}$ , так и широкий спектр неорганических соединений. Революцией явилось превращение капиллярной хроматографии в рутинный метод с прямым вводом пробы в колонку (без делителя потока) и практически полная автоматизация анализа, включая стадию пробоподготовки.

Основные проблемы, возникающие при анализе органических загрязнителей воздушных сред, связаны с их низкой концентрацией, постоянно ужесточающимися значениями нормируемых показателей (например, ПДВ – предельно допустимые выбросы).

Развитие теории и практики хроматографии позволило снять проблему разделения компонентов при анализе воздуха. Современные капиллярные колонки имеют эффективность десятки тысяч теоретических тарелок.

Замётные трудности возникают в первую очередь при детектировании. Прямой анализ проб атмосферного воздуха возможен лишь при использовании в качестве детектора масс-спектрометра. Фирмой "Цвет" (РФ) завершается разработка масс-спектрометра – детектора для ГХ (зарубежные аналоги изготавливают, например, фирмы Хьюлетт Паккард, Перкин Элмер, США). Все прочие варианты хроматографического определения предполагают предварительное концентрирование пробы одним из указанных выше способом. Наиболее распространенным методом концентрирования является твердофазная экстракция. Современные хроматографические аналитические комплексы оснащаются дополнительными устройствами, позволяющими проводить концентрирование пробы. Так, хроматографы серии "Цвет" комплектуются обогатительным устройством УО-89, представляющим собой шестиходовой обогреваемый кран, обеспечивающий коммутацию обогатительной колонки с аналитической частью хроматографа. В комплекте устройства имеется сосуд для хладоагрегата и печь для десорбции. Для целей концентрирования может использоваться криофокусирующее устройство УКФ-1, позволяющее проводить количественный анализ органических загрязнителей атмосферного воздуха путем улавливания органических примесей на адсорбционных предколонках с их термической десорбцией и вторичным улавливанием на начальном сильно охлажденном участке капиллярной колонки (сам процесс криофокусировки). Для десорбции сконцентрированных примесей используют термический удар, после чего смесь делится на эффективной капиллярной колонке. Такой прием позволяет анализировать широкий спектр органических примесей в воздухе.

Заметно упрощает мониторинг воздуха на содержание органических примесей автоматическая термодесорбционная система АТД400 (США). С ее использованием возможна реализация следующих способов отбора проб воздуха:

- прокачивание воздуха через сорбент, помещенный в трубку (предусмотрен непрерывный отбор проб воздуха на 22 сорбционные трубки);

- пассивный мониторинг (без прокачивания воздуха через сорбционную трубку);

- сбор воздуха в специальные пассивированные канистры. Их использование обеспечивает представительность проб воздуха;

- подача воздуха и анализ on-line (с использованием канистр или без них) с получением непрерывной информации о загрязнении воздуха и мониторинга атмосферы на наличие органических соединений  $C_2$ - $C_{10}$ , "предвестников озона". Анализируемый воздух с помощью насоса продувается непосредственно через электрически охлаждаемую ловушку АТД400.

Ловушка позволяет работать с образцами, содержащими значительное количество влаги, перед десорбцией с образца проводится автоматическая проверка герметичности сорбционной трубки и охлаждаемой ловушки, а также наличия газа-носителя в системе. Система достаточно проста в управлении, совместима с любым газовым хроматографом и позволяет проводить автоматически анализ 50 образцов (начиная от десорбции летучих компонентов из образца и кончая распечаткой полученных результатов).

Особое внимание при проведении концентрирования следует уделять выбору адсорбентов. Исследование широкого круга адсорбентов (полисорб-1, полисорб-2, тенакс-СС; силахромы исходные и модифицированные; углеродные сорбенты – карбопаки, графитированные термические сажи и микропористые угли) позволило выбрать графитированные термические сажи. Специалистами кафедры адсорбции и хроматографии МГУ предложена методика повышения механической прочности саж путем отложения на их поверхности пироуглерода, что позволило разработать на основе технического углерода марок ТГ-10 и ТГ-100 адсорбентов карбохром-В и карбохром-С. Полученные адсорбенты аналогичны по адсорбционным и хроматографическим свойствам графитированным термическим сажам Стирлинг ГТ (фирма Cabot, США) и карбопакам А, В и С (фирма Supelco). Преимуществом карбохрома В и С является большая механическая прочность и гидрофобность (они более гидрофобны, чем тенакс). Для концентрирования труднолетучих соединений целесообразно использовать карбохром-В, среднелетучих – карбохром-С.

Концентрирование органических загрязнителей путем пропуска анализируемого воздуха через склянки с поглотительным раство-



ром имеет в качестве основного недостатка трудность отделения сигнала растворителя от сигналов компонентов пробы. Техника барботажа пробы через поглотительный раствор хорошо отработана. Для этих целей используются различные аспираторы (например, аспираторы без таймера Мод. ОП-5100, 240 и т.д. и аспираторы с программируемым автоматическим отбором проб воздуха).

Экоаналитический мониторинг атмосферного воздуха предполагает создание стационарных постов контроля загрязнителей в различных точках: в черте города, в производственных помещениях, вблизи газо- и нефтепроводов. Так, посты автоматизированного экологического мониторинга в г. Дзержинске оборудованы хроматографическими модулями "Цвет-эко", предназначенными для измерения примесей вредных органических веществ в атмосферном воздухе на уровне ПДК (ароматические углеводороды и акрилаты по аттестованным методикам). Модули полностью автономны в работе, имеют два термостата колонок с двумя детекторами, встроенный источник градуировочного газа.

Контроль содержания токсичных органических веществ в воздухе рабочей зоны и производственных помещений удобно проводить с использованием автоматического газового хроматографа "Микрофтор" (фирма "Цвет", РФ), позволяющего осуществлять отбор проб воздуха из 4, 8, 12 и 16 точек. Накопление определяемых веществ на слое сорбента с последующей их десорбцией позволяет уменьшить предел обнаружения на 2-3 порядка (в сравнении с обычным хроматографом). Прибор снабжен звуковой и световой сигнализацией, оповещающей о превышении ПДК.

Полностью автоматизированная управляемая микропроцессором мониторинговая система Agies изготавливается фирмой PHOTOVAC (Голландия). Agies позволяет круглосуточно анализировать примеси в воздухе в 15 точках, удаленных от прибора до 300 метров. Проба отбирается высокоскоростным насосом и делится на термостатируемой капиллярной (большого диаметра) или насадочной колонке. Для детектирования на уровне ррв используется ФИД, проводится автоматическая калибровка. Встроенный модем позволяет управлять системой на расстоянии. Прибор хранит в памяти до 300 концентраций, полученные результаты до четырех раз в сутки переносятся на РС.

Как следует из сведений, приведенных выше, хроматография успешно решает проблемы мониторинга воздуха.

Примеры использования хроматографии в анализе воздушных сред приведены в таблице 2 (по материалам конференций "Экоаналитика-96" и "Экоаналитика-98").

## Хроматографические методы в анализе загрязнителей воздуха

Объект анализа	Анализируемые соединения	Дополнительные сведения	Чувствительность и селективность определения
ГХ	неорганические газы (NO, CO, CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , H <sub>1</sub> , Ar)	Изучено влияние природы газа-носителя и объемных скоростей на величину сигнала	Определяется NO на уровне 10 <sup>-20</sup> % об., интервал линейности 0,01-0,1% об.
Гх ("Эхо"-М)	"электроннозахватные" вещества	Дистанционный отбор, поликапиллярные колонки	Селективность поликапиллярных колонок – несколько тысяч теоретических тарелок
ГХ (атмосферный воздух)	летучие загрязнители	Хроматомембранное концентрирование (парофазный анализ и адсорбция)	Анализ формальдегида, алифатических спиртов и фенолов
ГХ – МС	диоксины ПХДД/ПХДФ	Масс-спектрометр высокого разрешения (80-100тыс.)	17 токсических изомеров на уровне концентраций 10 <sup>-12</sup> -10 <sup>-15</sup> г
ГХ – МС	ПХБ, ПАУ, фенолы, нефтепродукты	ГХ/МС "Хьюлетт-Паккард"	Чувствительность -- 10пг в режиме полного сканирования