



LEARNING TOXICOLOGY THROUGH OPEN EDUCATIONAL RESOURCES

ENVIRONMENTAL SAMPLING AND ANALYTICAL MEASUREMENTS

ПРОБОВЗЕМАНЕ В ОКОЛНАТА СРЕДА И АНАЛИТИЧНИ ИЗМЕРВАНИЯ

Camelia DRAGHICI, Ileana MANCIULEA

Transilvania University of Braşov

c.draghici@unitbv.ro, i.manciulea@unitbv.ro



Erasmus+

This work is licensed under a Creative
commons attribution – non commercial 4.0
international license



1. INTRODUCTION / ВЪВЕДЕНИЕ

След потока на мониторинг на околната среда, това част ще очертае начина на изпълнение на етапа на изпълнение (Фигура 1):

- принципи за вземане на проби и изготвяне на проби за анализ на околната среда (U 2.1);
- принципи на аналитичните методи, приложими за определяне на замърсителите в околната среда и изисквания за качество за екологичен анализ (U 2.2).



Фигура 1. Степен на наблюдение на околната среда, изпълнение и оценка.

В края на Част 2, студентите ще бъдат способни да:

- описват принципите на наличните методи за вземане на проби от околната среда и подготовка на пробите;
- да изберат методите за вземане на проби и подготовка на проби, които са подходящи за конкретна екологична проба
- описват принципите на наличните аналитични методи за анализ на околната среда;
- идентифицират и избират подходящи аналитични методи за измерване на замърсителите от екологични проби;
- описват въвеждащи концепции и приложения на метрологията в химия за екологичен анализ.

Има няколко области, за които се изискват вземане на проби и екологични анализи:

1. **рутинно наблюдение** - например за измерване концентрацията на замърсители в околната среда и за определяне на краткосрочни и дългосрочни тенденции;
2. **реакция при аварийни ситуации** - например за откриване на случайно изпускане на замърсители в околната среда и за оценка на риска и токсичността на хората и биотата;

3. регулаторно прилагане и спазване на нормативните изисквания - например, за да се измери колко замърсители се отделят в околната среда (газови емисии, отвеждане на отпадъчните води), за да се съобразят с регулаторните изисквания;

4. научни изследвания - например за проучване на съдбата и транспорта на замърсители и за оценка на ефективността на системите за саниране.

Както вече е представено в U1., Пробата е част от система (среда), представителна за мястото и момента на вземане на проби. Пробите са сложни хомогенни системи (разтвори) или хетерогенни. Рядко анализираме моно-компонентна проба, в повечето случаи реалните проби са многокомпонентни системи, състоящи се от съединения, които се намират като основен компонент или като следи от компоненти. Предвид сложността на екологичната проба е очевидно защо характеризирането на тези проби е пълен и строг процес, изискващ минимални първоначални познания за мястото и състава на пробите.

Трябва да се спомене известно разграничение на термините:

- съставката / съединението / веществото е част от веществото, ограничена от определен елементарен състав и придаваща химична формула;
- анализ представлява съединението от интерес, което е обект на анализ;
- анализите са предмет на определяне;
- пробите са предмет на анализ.

Някои типични възможни замърсяващи съединения, които се различават при наблюдение на въздух, вода или почва, са дадени в таблица 1.

Таблица 1. Типични съединения, присъстващи във въздуха, водата и почвата.

Съединения	Въздух	Вода	Земя
Неорганични газове	O ₂ , CO ₂ , CO, SO _x , NO _x , Cl ₂ , H ₂ S, HCl	Разтворен кислород (DO)	
Аниони	Нитрити, нитрати, сулфиди, хлориди, фомат, ацетат...		
Тежки метали	Много рядко	Cu ²⁺ , Pb ²⁺ , Cd ²⁺ , Ni ²⁺ , Hg ²⁺ , Fe ²⁺	
VOCs ⁽¹⁾	VOCs	Рядко	Много рядко
POPs ⁽²⁾	PAHs ⁽³⁾ , PCBs ⁽⁴⁾ , пестициди, експлозиви		
други	Частици	Детергенти	Детергенти, хумик / фулвик / киселини

(1) летливи органични съединения; (2) устойчиви органични замърсители; (3) полиароматни въглеводороди; (4) Полихлорирани бифенили

Таблицата не представя регулираните мониторингови параметри, но някои от очакваните групи от съединения, според критериите за разнообразие: статус на агрегация, природа на примерите и произход, състав и хидрофобност. Забелязва се, че съединенията, които могат да се открият във водни и почвени проби, са почти еднакви, поради така наречения "почвен разтвор", който съдържа повечето от водоразтворимите вещества, разпръснати в интерстициалните зони на почвата.

2. ENVIRONMENTAL SAMPLING ПРОБОВЗЕМАНЕ ОТ ОКОЛНАТА СРЕДА

Вземането на проби е общият термин, състоящ се от две отличителни групи операции:

- предварителни лабораторни операции - състоящи се в (i) вземане / събиране на проби на място (обикновено наричани също "вземане на проби"), ii) опазване на място, iii) транспортиране и съхранение;
- лабораторни операции - състоящи се в предварителна обработка на пробите и подготовка за анализ; те включват разделяне, пречистване, концентрация или други операции.

2.1. SAMPLING ВЗЕМАНЕ НА ПРОБИ

За съединенията, които биха могли да претърпят значителни трансформации по време на транспорта до лабораторията, пробите трябва да бъдат анализирани на място. За тези измервания е налице адекватно оборудване, основно базирано на селективни сензори и комплекти реагенти. Въпреки че наличното оборудване не е достатъчно чувствително и точно за анализ на следи, информацията на място на измерванията е много ценна и има за цел да завърши окончателното охарактеризиране на пробата.

Таблица 2. представя седемте етапа от живота на пробата, от планирането на вземането на проби до извадката, когато пробата е изтекла или когато вече не е необходима или валидна. Таблицата също така изброява някои свързани въпроси, които трябва да бъдат взети предвид, за да премине през седемте етапа на живота на извадката.

Таблица 2. Седен стъпки от живота на пробата

7 стъпки при пробите	Свързани аспекти
1. Планиране на пробовземането	• кога да вземаме проби • колко често ще се вземат проби • какви проби за събиране (въздух, вода, почва) • кой да вземе проба (задържане на проба)
1. са определени точките за вземане на проби	• къде да вземаме проби
2. се вземат проби (взети)	• как да събирате проби
3. пробите се прехвърлят в лабораторията	• Колко проби трябва да вземете
4. се подготвят и анализират проби	• Колко проба е необходима
5. пробите се трансформират в точка с химически данни	
6. пробите изтичат и се изхвърлят	

2.1.1. IMPORTANCE OF SAMPLING ВАЖНОСТ НА ПРОБОВЗЕМАНЕТО

Вземането на проби е много важна дейност, като се има предвид, че ако пробите не са правилно събрани или не са представителни за мястото и времето на вземане на проби, аналитичните данни, получени за тези проби, няма да бъдат надеждни, данните ще съответстват на други доказателства.

Вземането на проби зависи от сложността и количеството на пробите и аналитите, както и от лабораторните изисквания за качество: налични стандарти за аналитични методи, които да се използват на етапа на измерване, оборудване, реагенти и референтни материали или специализиран персонал. Всяка информация за историята на извадката ще бъде полезна за оптимален избор на аналитичния метод.

2.1.2. ENVIRONMENTAL SAMPLES PRESERVATION AND STORAGE ЗАПАЗВАНЕ И СЪХРАНЕНИЕ НА ПРОБИТЕ ОТ ОКОЛНАТА СРЕДА

За съединенията, които са или стабилни, или могат да бъдат запазени по време на периода на предварителна обработка, се използва консервационна процедура. От мястото за вземане на проби консервирани проби се транспортират до лабораторията и се съхраняват. Тези етапи и операции се извършват съгласно стандартите (ако има такива) и цялата информация трябва да бъде внимателно регистрирана върху етикетите на образците и стандартните формуляри, които да се използват допълнително за формулирането на крайния резултат.

Етикети на проби, съдържащи информация за:

- име на лицето, което извършва вземането на проби;
- дата, час, място и място на вземане на проби

Пробите се придружават от стандартен формуляр, съдържащ информация за:

- цел и цели на извадката;
- вид на допълнителния анализ;
- вид и състояние на контейнера за вземане на проби;
- наблюдения относно степента на замърсяване и източниците на замърсяване;
- метеорологична информация;
- условията за съхранение на пробите.

Съхраняването и съхраняването на проби от околната среда са предварителни лабораторни етапи с цел избягване на физични или химични процеси (Таблица 3.), които могат да възникнат при транспортирането на пробите в лабораторията.

Таблица 3. Съхранение и съхранение на екологичните проби

Избягвани процеси		Запазване / съхранение на пробата
физически	волатилизация, дифузия, адсорбция, абсорбция	• охлаждане / охлаждане • избор на подходящ контейнер за съхранение

химични / биохимични	микробно разграждане, химични реакции, фотохимични реакции	• във фризер / охлаждане • избор на подходящ контейнер за съхранение • добавяне на химически реагенти (консерванти)
-------------------------	--	---

Физическите процеси като изпаряване, дифузия, абсорбция или адсорбция се избягват чрез охлаждане и чрез избор на подходящи контейнери за вземане на проби и съхранение.

Химически и биохимични процеси, както и микробиологично разграждане, химични или фотохимични реакции, също се избягват чрез охлаждане и избиране на подходящите реципиенти, допълнително чрез добавяне на химически реагенти, така наречените консерванти. Реактивите, използвани като консерванти, ще реагират с някои съединения, присъстващи в пробата, което е прието да се практикува, докато химическата реакция е завършена, качествено и количествено контролирана. Тези химични процеси ще бъдат взети предвид при изчисленията, които ще доведат до изразяване на крайния резултат.

На Фигура 2 са представени няколко проби, събрани за анализ на околната среда, съхранявани в различни контейнери, като пластмасови колби или торбички.



Фигура 2. Примери на проби, събрани за анализ на околната среда.

Таблица 4. дава примери за запазване на екологичните проби, какви реагенти се използват и кои деградационни процеси могат да бъдат избегнати за някои интересувачи се съединения от неорганичен или органичен произход. Например:

- за да се избегне утаяването на метали под формата на техните оксиди или хидроксиди, се добавя азотна киселина, която образува разтворими метални нитрати;
- за да се избегне цианидната реакция с хлор, се добавя аскорбинова киселина, известна като витамин С;
- за да се избегне изпарението на летливи органични съединения, е необходимо пълно напълване на контейнера за вземане на проби;
- вземане на проби в тъмен контейнер за избягване на фоторазграждането на петролните продукти.

Таблица 4. Опазване на екологичните проби

Аналит	Избягвани процеси	Запазване на пробата
Метали	оксиди / хидроксиди утаяване	HNO ₃ (pH<2)
NH ₃	волатилизация	H ₂ SO ₄ (pH<2)
H ₂ S и сулфиди	волатилизация	Zn ацетат и NaOH (pH>9)
цианид	волатилизация	NaOH (pH>9)
	химична реакция с Cl ₂	аскорбинова киселина
разтворени органични съединения	chemical reaction with Cl ₂	sodium thiosulfate
фталик естер	дифузия чрез пластмаси	стъклени съдове или Teflon
VOCs*	волатилизация	complete filling of the flasks
dissolved oxygen	introduction of oxygen from air	пълно напълване на колбите
PAHs**	фотохимична деградация	съдове от тъмно стъкло
петролни продукти	адсорпция от пластмаса	стъклени шишета

* VOCs – летливи органични съединения; ** PAHs – полициклични ароматни въглеводороди

2.2. SAMPLE PRE-TREATMENT / PREPARATION ПРЕДВАРИТЕЛНА ОБРАБОТКА / ПОДГОТОВКА

Предварителната обработка / приготвяне на проби е втората група от операции, като предварително еталонен анализ, който трябва да се извърши върху пробите в лабораторията. Целта на подготовката на пробата е да донесе пробите в измерима форма.

Подготовката на пробите включва операции, насочени както към пробата, така и към анализа:

- операции, засягащи извадката:
- претегляне, сушене, пресяване - използва се за хомогенизиране на пробата или за отстраняване на влагата;
- променяща се проба фаза (течност) - подходяща за аналитични инструменти;
- операции, засягащи анализа:
- повишаване / намаляване концентрацията на анализа (концентрация / разреждане) - зависи от концентрацията на анализа в пробата;
- разтваряне - се основава на свойствата на разтворимост на анализа; понякога разтварянето се основава и на химични реакции (химическо разтваряне);
- отстраняване на смущаващи съединения - отделяне / пречистване на анализа от матрицата на пробите; се прави, за да се разграничи анализираният (ите) източник (и) от останалите съединения, които съществуват съвместно в пробата; тези "примеси" могат да въведат намесваща информация, подобна на анализираната (ите) интересна (и), като по този начин допринасят с грешки и несигурност за крайния резултат;
- освобождаване на анализирания интерес от матрицата на пробата - увеличаване на отговора на детектора;
- модифициране на химичната структура на анализа - химическа дериватизация, която се състои в анализа химическа трансформация в ново химическо съединение, адекватна на измервателните и / или детектиращите системи.

Като се имат предвид физическите или химическите модификации, настъпили по време на предварителната обработка на пробата, или прости, или по-сложни операции, Таблица 5. дава примери за такива операции за подготовка на проби.

Таблица 5. Операции за подготовка на проби.

Физическа операция		Химическа операция
Проста	Сложна	
• претегляне • сушене • концентрация • разреждане	• разтваряне • дестилация • филтриране • ре- поглъщане • екстракция	• химическо разтваряне • валежи • йонен обмен • хелатотерапия • химическа дериватизация

Метод на разделяне, използван в предварителната обработка на пробата

Повечето от операциите, използвани при предварителната обработка на пробите, се основават на процеси на отделяне и има няколко режима за класифицирането и групирането им. Класификацията, която предлагаме, се основава на различно фазово равновесие:

- *равновесие газ-течност*: абсорбция, екстракция, дестилация;
- *равновесие между газ и твърдо вещество*: адсорбция, екстракция;
- *равновесие течност-течност*: техники за екстракция на течност-течност;
- *равновесие течност-твърдо вещество*: филтриране, центрофугиране, ад / абсорбция, извличане в твърда фаза (микроекстракция в твърда фаза, екстракция с разтворител, екстракция Soxhlet, екстракция с ултразвук, екстракция с микровълнова асистия);

Всички тези процеси допринасят за отделянето на някои специфични аналити от останалата част от матрицата. Операциите по разделяне се развиват по метода (принципа) и техниката (оборудване), тъй като анализаторите осъзнават значението на вземането на проби (включително фазата на предварителна обработка) за измерванията и обработката на данни. Само подходяща предварително обработена проба може да осигури ограничена несигурност на крайния резултат.

От всички възможни замърсяващи съединения, дадени в Таблица 1, ще представим още два основни класа замърсители, считани за интерес за мониторинг на околната среда, с примери за типични процедури за предварителна обработка:

1. катион от тежки метали от класа неорганични замърсители;
2. органични съединения, групирани според техните специфични свойства (VOCs, POPs), специфичен състав (PAHs, PCBs) или специфична употреба (пестициди, детергенти).

2.2.1. SAMPLE PREPARATION FOR HEAVY METALS ANALYSIS ПОДГОТОВКА НА ПРОБИТЕ ЗА АНАЛИЗ НА ТЕЖКИ МЕТАЛИ

Вземането на проби за анализ на тежки метали се основава на много прост принцип: довеждането на катиони в разтворима, стабилна и измерима форма:

- а. или като моноатомични катиони (Cu^{2+} , Fe^{2+} , и т.н.);
- б. или метални съединения (неорганични или органични), където металните атоми са свързани с друга група от атоми, образувайки различни измерими видове - йони или неутрални молекули.

Техники за предварително третиране, използвани за течни проби

За да се разтворят тежките метали, се използват йонообмен, утаяване или хелатиране, трансформирайки желаното съединение в извличаема форма, последвано от екстракцията му. Веднага щом се получат разтворимите и екстрахируеми форми на тежките метали, техните разтвори са готови за химичен анализ.

Сред техниките за екстракция, използвани за приготвяне на тежки метали за анализ от течни проби, са посочени следните:

- извличане на течност-течност (LLE) - с разтворители с различна полярност;
- извличане в твърда фаза (SPE) - състоящо се от задържане / адсорбция на метални видове върху подходящ сорбент, последвано от десорбция с подходящ органичен разтворител или неорганичен такъв като водата.

Техники за предварително третиране, използвани за твърди проби

Предварителната обработка на пробите за анализ на тежки метали от твърди проби се извършва само чрез разтваряне във вода (студена или гореща вода), **минерализация** или чрез разлагане. Минерализирането се състои в превръщането на неорганични и органични видове в прости, неорганични (минерални) съединения.

Следните техники на **смилање** са на разположение за подготовка на пробите, насочени към анализ на тежки метали:

- киселинно разграждане - със силни киселини или силно киселинни смеси с мощен окислител (HCl, HF, HNO₃, царевична вода, H₂SO₄ с H₂O₂);
- алкално смилане - с NaOH или KOH, особено когато интересните тежки метали имат амфотерни свойства (Cr, Mn);
- разпадане чрез топене с фонданти (NaOH или K₂S₂O₈), последвано от разтваряне на получените съединения;
- калциниране при висока температура - последвано от разтваряне на съединенията, водещи до пепел от калциниране, при горепосочените киселинни или алкални условия;
- смилане под високо налягане - в храносмилателни бомби;
- микровълново смилане - комбинира ефекта на натиск с температурата.

2.2.2. SAMPLE PREPARATION FOR ORGANIC POLLUTANTS ANALYSIS

ПРИГОТВЯНЕ НА ПРОБИ ЗА АНАЛИЗ НА ОРГАНИЧНИ ЗАМЪРСИТЕЛИ

Предварителната обработка на пробите за анализ на органичните съединения се основава на принцип, подобен на този, използван за анализ на тежки метали: за извличане на органичното съединение от матрицата на пробата в разтворима и стабилна форма. Този етап на подготовка зависи от състоянието на агрегиране на матрицата на пробата: течна или твърда.

Благодарение на по-сложните структури на органичните съединения (в сравнение с неорганичните), техниките за екстракция, използвани в етапа на предварителна обработка, се основават на различни физични свойства на анализите: фазови трансформации; абсорбиращи свойства; разтворимост в полярни или неполярни разтворители.

Organic Pollutants Extraction from Liquid Samples

Екстракция на течни проби от органични замърсители

Летливите органични съединения (VOC) се отделят чрез статично екстрахиране в горната част на екрана (екстракция в наситени пари) или чрез извличане на утайката и извличане (изпаряване, последвано от кондензация). Полуетните органични съединения (SVOC) и нелетливи органични съединения (NVOC) се разделят на два етапа: първият етап е насочен към получаване на хомогенна течност и е последван от етапа на екстракция.

За разделянето на SVOC и NVOC замърсителите от течни проби се използват:

1. извличане на течност-течност (LLE)
2. екстракция в твърда фаза (SPE) и микроекстракция в твърда фаза (SPME)

Екстракция на твърди проби от органични замърсители

За извличането на полуплетливи и нелетливи органични съединения от твърди проби, по-често се прилагат следните техники:

- Soxhlet (автоматизирана) екстракция,
- ускорена екстракция на разтворители (ASE),
- екстракция с ултразвук с разтворител (USE);
- извличане с разтворител под налягане (PSE),
- извличане с помощта на микровълни (MAE).

Като специфично приложение ние сме илюстрирали техники за извличане на пестициди от течни или твърди проби. В Таблица 6 са представени техниките на екстракция, със съответните приложения в зависимост от състоянието на агрегация на съединенията, съответно на пробата. Интерес представлява интерес и за някои разходи или техническа информация (като време за извличане).

Таблица 6. Примери за екстракция на пестициди от течни и твърди екологични проби.

Техника на екстракция	Приложения	Цени	Време за екстракция
LLE	VOC, SVOC, NVOC съединения в течни проби	ниски	1 час
SPE		средни	30 минути
SPME		ниски	30 минути
Soxhlet	SVOC, NVOC съединения в твърди проби	ниски	12–48 часа
USE		средни	15–30 минути
MAE		средни	15 минути
ASE (PSE)		високи	20–30 минути

Въз основа на сложността на извадката, анализаторът ще избере най-адекватните операции преди лечението, освен ако те не са предмет на стандартизация, като се имат предвид различни критерии за подбор въз основа на характеристиките за изпълнение: селективност; специфичност; точност и точност; възпроизводимост; възстановяване.

Специфична информация за вземането на проби от въздуха, водата или почвата и предварителната обработка на пробите ще бъде представена в Тема 6.4.

3. ENVIRONMENTAL ANALYSIS ЕКОЛОГИЧЕН АНАЛИЗ

Повечето от екологичните анализи се регулират от стандарти, които периодично се подлагат на преглед, в зависимост от аналитичните методи и развитието на оборудването по това време. Освен това понякога извадката може да е по-сложна от наличния стандарт. Ето защо целта на следващите параграфи е да представи основните принципи на аналитичните методи, а не европейските или други международни екологични стандарти. Считаме, че разбирането на принципите на аналитичните методи и техники ще допринесе за адекватното им използване, за корелация на цялата налична информация.

Аналитичната химия е науката, която проучва и използва методите и инструментите, разработени за разделяне, идентифициране и количествено определяне на състава на материята / извадката.

Химическият анализ представлява сума от операции на място или в лаборатория, извършени, за да се даде качествена и количествена информация за състава на сложна проба. Химическият анализ на дадена проба се състои в характеризирането ѝ от гледна точка на нейния химичен състав и по принцип се основава на измеримо свойство на разтвореното вещество (аналит), понякога на разтвора (пробата).

3.1. ANALYTICAL METHODS PRINCIPLES ПРИНЦИПИ НА АНАЛИТИЧНИТЕ МЕТОДИ

Принципите на аналитичните методи се основават на измеримо свойство (P) на анализа (A): маса, обем, топлинна, електрическа или оптична характеристика.

Разработването на аналитичните методи, по отношение на механизмите или оборудването, позволи разработването на нови аналитични техники на същия метод, което означава, че аналитичната техника се определя от една и съща измерима вещ. Аналитичните техники принадлежат на един и същи метод, който има същия принцип, но се развива на базата на различни измервателни механизми.

Определянето на химичния състав на дадена проба налага два вида информация, която трябва да се придобие: качествена информация (качествен анализ или идентификация); количествена информация (количествен анализ или количествено определяне). Количественият анализ означава да се намери измеримата характеристика (P), която може да бъде свързана като функция на концентрацията на анализа (CA), базирана на физико-химичните закони: $P = f(CA)$. Не може да се определи надеждна количествена информация без правилна и пълна качествена характеристика на пробата.

3.2. CLASSIFICATION OF THE ENVIRONMENTAL ANALYTICAL METHOD

КЛАСИФИКАЦИЯ НА АНАЛИТИЧНИЯ МЕТОД ЗА ЕКОЛОГИЧНИ ПРОБИ

Аналитичните методи могат да бъдат групирани в две категории:

- класически аналитични методи - наричани също мокри химически методи;
- съвременни или инструментални аналитични методи; анализите са обект на физическа трансформация по време на измерванията, като по този начин са неразрушаващи методи; тези методи използват калибрационни криви за количествени определения, получени при стандартни разтвори $P = f(CA)$.

Химичните методи (класически) първоначално са разработени, зависими от технологичното развитие във времето и се основават на химични реакции, които се срещат между анализа и специфичните реагенти, поради което те са разрушителни методи. Инструменталните аналитични методи са по-скоро развити, базирани на физическа трансформация на анализа, поради което са неразрушителни.

Понякога се изисква комбинация от физическа и химическа трансформация и методите се наричат физико-химични. Обикновено се извършва химична

предварителна обработка на анализа (например, дериватизация), последвано от физическа трансформация на свойствата.

В Таблица 7 са представени основните аналитични методи и техники, с информация за измереното свойство, от които най-често се използват най-често използваните методи: гравиметрични, титриметрични, спектрометрични и хроматографски техники.

Таблица 7. Методи и техники, използвани за анализ на околната среда.

Методи	Техники	Измерено
Гравиметрични (1), (2)	• електро-гравиметрични • термо-гравиметрични	маса чист анализ или смес
Титриметрични (1), (2)	• киселина-основа • редокс • утайки • образуване комплекс	обем на разтвора на стандартен реагент, който реагира с анализа
Електрохимични методи (3), (4)	• волтаметрия • потенциометрия • conductometry	електрически свойства на аналитните разтвори: потенциал, електродвижеща сила, проводимост
Спектрометрия (3), (4)	• атомна / молекулярна спектрометрия • абсорпционна / емисионна спектрометрия	дължината на вълната и интензитета на електромагнитното излъчване, излъчвано или абсорбирано от анализа
Хроматография (3), (4)	• газ-хроматография • течна хроматография	разпределение на анализа между две несмесими фази (мобилна и стационарна фаза)

(1) - количествен анализ; (2) - концентрация на замърсители на големи, незначителни нива, понякога следи; (3) - качествен и количествен анализ; (4) - концентрация на замърсители на големи, незначителни или следи нива.

3.2.1. WET CHEMICAL METHODS AND APPLICATIONS IN ENVIRONMENTAL ANALYSIS МОКРИ ХИМИЧНИ МЕТОДИ И ПРИЛОЖЕНИЯ В ЕКОЛОГИЧНИЯ АНАЛИЗ

Гравиметрията е химически класически метод, който се основава на измерването на масата на самия анализит или в повечето случаи на масата на продукта, получен по време на химическа реакция.

Методът се прилага за екологични проби, за определяне на влага, или твърди вещества, масла и мазнини.

Титриметрията също е химически класически метод, който се основава на реакцията между анализа и специфичния реагент (киселина / база, редукиционно вещество, утаяване или комплексообразуващ реагент), измервайки обема на стандартен разтвор на съединение, участващо в реакцията на титруване ,

Титриметричните техники се използват за екологичен анализ, като:

- киселинно базисно титруване за киселинност, определяне на алкалност;
- редукиционно титруване за определяне на остатъчния хлор и сулфид;
- титруване на утаяване за определяне на хлориди;
- комплексно титруване за определяне на цианидите.

3.2.2. SPECTROMETRIC TECHNIQUES AND APPLICATIONS IN ENVIRONMENTAL ANALYSIS СПЕКТРОМЕТРИЧНИ ТЕХНИКИ И ПРИЛОЖЕНИЯ В ЕКОЛОГИЧНИЯ АНАЛИЗ

Таблица 7 показва някои спектрометрични техники с информация за принципа на метода и примери за приложения в екологичните анализи. Спектрометричните техники могат да бъдат адсорбция или емисия, за атомни или молекулярни определяния. Този широк спектър от принципи позволява използването на спектрометрични техники за определяне на голям брой замърсители в екологичните проби. Например, атомна абсорбционна спектрометрия се използва за определяне на тежки метали в следи от анализ, докато молекулярната адсорбционна спектрометрия позволява определянето на неорганични и ненаситени органични съединения (Таблица 8).

3.2.3. CHROMATOGRAPHY TECHNIQUES AND APPLICATIONS IN ENVIRONMENTAL ANALYSIS

ХРОМАТОГРАФСКИ ТЕХНИКИ И ПРИЛОЖЕНИЯ В ЕКОЛОГИЧНИЯ АНАЛИЗ

Друга група от аналитични методи, използвани в екологичния анализ, е хроматография, способна да доставя сложна информация: *разделяне, качествено, количествено*, както и *структурно*. Принципът на хроматографията е диференциалното разпределение на анализите между две несмесими фази между тях, подвижна фаза (газ или течност) и стационарна (течна или твърда).

Таблица 8. Спектрометрични техники и тяхното приложение в екологичните анализи.

Техники	Акроним	Принцип	Приложения
Атомна емисионна спектрометрия	AES ICP-AES	атомна емисия в дъга, в пламък;	метали и неметали (следи)
Флуоресцентна атомна спектрометрия		атомната емисия в плазмата	Hg, неметални хидриди (следи)
флуорометричен		флуоресцентна атомна емисия	PAHs
Атомна абсорбционна спектрометрия	AAS	молекулярна емисия	метали и неметали (следи)
UV-VIS спектрометрия	UV-VIS	атомна абсорбция	неорганични видове и ненаситени органични съединения
IR спектрометрия	IR	молекулна абсорбция	газове, разтвори или твърди вещества от неорганични или органични съединения
Масспектрометрия	MS	молекулна абсорбция	идентификация и структурен анализ на органични съединения

Газовата хроматография, течната хроматография и йонната хроматография са открили приложения за разделяне, качествено и количествено определяне на замърсители от екологични проби (Таблица 9.). Например, газовата хроматография се използва за анализи на

газообразни замърсители, летливи или полу летливи органични съединения.

Таблица 9. Хроматографски техники и тяхното приложение в екологичните анализи.

Хроматографска техника	Приложения
Газовата хроматография (GC)	газове, VOCs, SVOCs
Течна хроматография (LC)	SVOC, NVOCs (пестициди, PDHs, PCBs)
Йоновата хроматография (IC)	йонни видове и полярни молекули

Хроматографските техники са подходящите техники с типично тире, съчетани с масспектрометрия (MS), която играе важна роля при идентифицирането (структурната информация) на органичните съединения:

- GC-MS; GC-MS-MS;
- LC-MS; LC-MS-MS.

3.2.4. STAGES IN ENVIRONMENTAL MEASUREMENTS REQUIRING METHODOLOGY

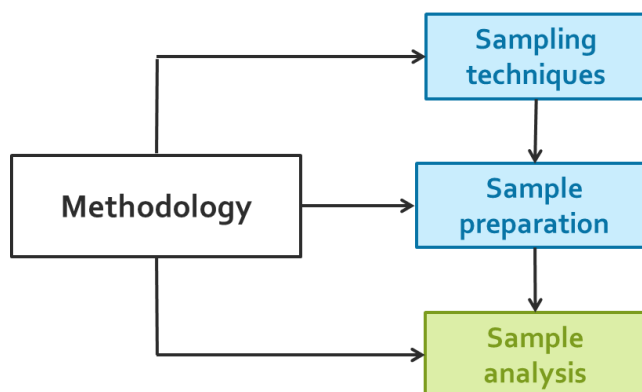
ЕТАПИ НА МЕТОДОЛОГИЯТА ЗА ЕКОЛОГИЧНИ ИЗМЕРВАНИЯ

За екологичния анализ обикновено са налице стандартизирани проби, подготовка на проби и аналитични методи, но понякога пробата може да бъде по-сложна или неадекватна за един конкретен стандарт. Следователно, всички тези операции са предмет на разработване на методи (Фигура 3.).

Аналитичните методи отчитат дълго време разработването на методи, извършено от химически анализатори, в специализирани изследвания на професионални лаборатории. По-късно, като се има предвид важността на вземането на проби и подготовката на извадката от общата несигурност на крайния резултат, бяха разработени и нови методи и техники, свързани с тези аналитични етапи.

Когато не е налице стандарт или когато дори стандартът не е приложим в определена лаборатория, анализаторът е в състояние да избере най-подходящите методи и техники за подготовка и анализ на пробите. Изборът на тези техники трябва да отчита различните критерии за оценка: в

зависимост от извадката; в зависимост от изпълнението и валидирането на методите; в зависимост от аналитичната лаборатория.

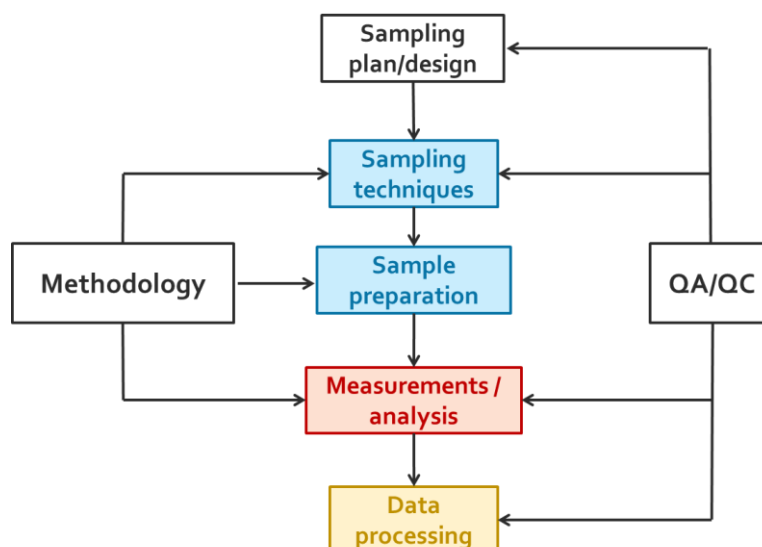


Фигура 3. Етапи в аналитичния процес, изискващи разработване на методи.

3.3. QUALITY REQUIREMENTS FOR ENVIRONMENTAL MEASUREMENTS ИЗИСКВАНИЯ ЗА КАЧЕСТВО ИЗМЕРВАНИЯТА НА ОКОЛНАТА СРЕДА

Отчитайки етапите на изпълнение на мониторинга, Фигура 4. представя целия аналитичен процес, който е обект на осигуряване на качеството и контрол на качеството (QA / QC).

Съвременното общество се основава на измервания. 40% от директивите на ЕС се отнасят до измервания, в технологиите, търговията, регулациите, потвърждаващи изявлението. Съвременното общество изисква качество в резултатите от химическите измервания, така че да ги направи достъпни навсякъде. Съществуват два начина за осигуряване на качеството на химическите измервания: (1) прилагане на системи за управление на качеството и акредитация (ISO / IEC 17025, 1999); (2) прилагане на принципите на науката за измерване (метрология) на химическите измервания (метрология в химията - MiC). Така, MiC е разработена от необходимостта да се сравни и да има еднаква система за отчитане на резултатите.



Фигура 4. Аналитичен процес, изискващ осигуряване на качество и контрол на качеството.

За да се гарантира качеството на резултатите от химическите измервания, през 1999 г. беше стартиран стандартът за акредитация ISO / IEC 17025 (последната версия е от 2017 г.), предназначен да служи като ръководство за общи изисквания за компетентност за извършване на изпитвания и / или калибриране, включително вземане на проби , със стандартни методи, нестандартни методи или дори лабораторно разработени методи. ISO / IEC 17025 се основава на следните цели:

- предоставяне на основа, която да се използва от органите по акредитация при оценката на компетентността на лабораториите;
- да установи общи изисквания за доказване на лабораторно съответствие с конкретни изпитвания или калибриране;
- да съдейства за разработването и прилагането на системата за качество на лабораторията.

Акредитацията позволява на лабораторията да докаже, че резултатите са защитни за признатия стандарт и не се променят, когато персоналът на лабораторията или обстоятелствата се променят. ISO / IEC 17025 е приложима за всяка организация, която извършва изпитвания и / или калибриране. Използва се от: (i) лаборатории, акредитирани или в процес на акредитация; ii) органи по акредитация; iii) регулаторни органи.

За да получи акредитацията, лабораторията трябва да предостави информация, свързана с произхода на метода (стандартен или

нестандартен), сравнение със стандартните методи, които те заменят (ако е приложимо), както и процедурата за валидиране на данните.

3.4. METROLOGY IN CHEMISTRY МЕТРОЛОГИЯ В ХИМИЯТА

Метрологията в химията предполага, че химичният анализ се основава на вземане на проби и измервания, като и двата етапа допринасят за несигурността на измерването. Метрологичните принципи са важни за всички анализатори, които се занимават с химически измервания, най-важните теми, представляващи интерес за MiC, чиято валидиране на метода и оценката на несигурността ще бъдат представени в тази единица:

- а. установяване *проследимостта на резултатите* от измерванията,
- б. използвайки *валидирани методи* за анализ,
- с. оценявайки *несигурността на резултатите* от измерванията,
- д. използване на *сертифицирани референтни материали* (CRM) и
- е. участие в схеми за *изпитване на компетентност* и *междублабораторно сравнение* (ILCs).

EURACHEM е мрежа от организации в Европа, чиято цел е да се създаде система за международна проследимост на химическите измервания и насърчаване на добри практики за качество. EURACHEM публикува редица ръководства по въпросите на качеството и акредитацията при аналитични измервания за всички горепосочени теми (а - д). Всички ръководства са достъпни на уебсайта на EURACHEM.

3.4.1. METHOD VALIDATION ВАЛИДИРАНЕ НА МЕТОДА

Съгласно ръководството EURACHEM (2014), валидирането на метода е процесът на определяне на аналитично изискване и потвърждава, че разглежданият метод има възможности за ефективност, съответстващи на това, което изисква приложението. Счита се, че валидирането дава потвърждение чрез изследване и предоставянето на обективни доказателства, че конкретните изисквания за определена предвидена употреба са изпълнени или са подходящи за целта. Методът трябва да бъде валидиран при всяка промяна в аналитичния процес и лабораторията трябва да докаже, че неговите параметри на изпълнение са подходящи за неговото използване за определен аналитичен проблем, което означава:

- разработен е нов метод;
- съществуващият метод беше преработен;

- методът се променя с времето;
- методът се използва в различна лаборатория или с различни анализатори или различни инструменти;
- методът е еквивалентен на друг, например стандартен.

За да се утвърди метод, е задължително да се покажат следните критерии за ефективност на метода: специфичност / селективност, точност, точност, линейност и линейност, граница на откриване (LOD), граница на количествено определяне (LOQ) и здравина / устойчивост. Както е представено в Таблица 10, не са необходими всички параметри за ефективността на метода за всяка процедура за потвърждаване. Те зависят от аналитичната цел: идентификационни тестове; тестове за примеси; тестовите за анализ.

Таблица 10. Критерии за ефективност на метода в зависимост от аналитичната цел.

Параметър за ефективност на метода	Идентификационен тест	Тест за примеси		Тест за анализ
		Тест за лимит на примеси	Количествен тест за примеси	
селективност и специфичност	+	+	+	+
истинност	-	_*	+	+
прецизност	_*	-	+	+
линейност и линеен диапазон	_*	-	+	+
граница на откриване (LOD)	_*	+	-	-
граница на количествено определяне (LOQ)	_*	-	+	-
устойчивост	+	+	+	+

* може да се извърши

Селективността и специфичността са мерки, които оценяват надеждността на измерванията при наличие на смущения. Методът е селективен, ако произвежда отговори за група химически единици или анализи, които могат да бъдат разграничени един от друг, докато методът е специфичен, ако произвежда отговор само за един анализ.

Точността дава степен на разпространение на данните и се разглежда като два компонента: точност и точност.

Достоверността на метода е мярка за това колко близка средната стойност на набор от резултати (произведени по метода) е на истинската стойност. Поради факта, че истинската стойност винаги не е известна, тя се заменя с референтна стойност и се изчислява със средната стойност. Практическата оценка на достоверността се основава на сравнението на средните резултати от метода с референтни стойности, като най-често се използва тестът за възстановяване (R), въз основа на пробиване на празна проба с известно количество от чистото и стабилно съединение, представляващо интерес (референтна стойност) и се изчислява с уравнение 1.

Точността на метода е мярка за това колко близки са резултатите един за друг. Точността може да бъде оценена като: прецизност в рамките на лабораторната повторяемост; прецизност на вътрешно лабораторната възпроизводимост (или междинна точност); междулабораторна прецизност на възпроизводимостта. Обикновено прецизността се изразява чрез мерки като стандартно отклонение (s или SD), дисперсия (s²) или относително стандартно отклонение (RSD%), съгласно уравнения 2-3:

$$R = \frac{C_F - C_I}{C_A} 100 \quad 1.$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{X} - X_i)^2}{n-1}} \quad 2.$$

$$RSD = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 \quad 3.$$

където: CF е крайната концентрация на пробата с шипове; CI е началната концентрация преди изпичането; CA е концентрацията на добавения разтвор за наикисване; Xi са дискретни измерени стойности, е средната стойност на n повторни измервания.

Линейността и граничността на линейността дават информация за способността на метода да произведе сигнален отговор (измеримо свойство) в линейна зависимост спрямо концентрациите на анализа (или количеството). В долния край на диапазона на концентрацията граничните фактори са стойностите на границите на откриване и / или количествено определяне.

Границата на откриване (LOD) представлява най-ниското съдържание на анализа, което може да бъде измерено с разумна статистическа сигурност. Тя дава "качествена" информация.

Границата на количествено определяне (LOQ) или границата на количествено определяне представляват най-ниското съдържание на аналит, което може да бъде определено с приемлива точност при посочените условия на теста. Тя дава "количествена" информация.

Устойчивост и здравината са показатели за способността на метода да произвежда непроменени резултати чрез интерпретации на варианти на метода (устойчивост) или на условията на работа (здравина).

3.4.2. UNCERTAINTY ESTIMATION ОПРЕДЕЛЯНЕ НА НЕСИГУРНОСТТА

Съгласно Ръководството EURACHEM (2012), несигурността (U) е параметър, свързан с резултата от измерването, характеризиращо разсейването на стойностите, които биха могли да бъдат разумно приписани на резултата от измерването. Несигурността може да се изразява като относително стандартно отклонение (RSD) и доверителен интервал.

Оценката на несигурността се изисква, когато:

- в лабораторията се въвежда нова процедура / метод;
- се променя важен параметър на процеса (оборудване, вид проба);
- потвърждава се нов метод;
- не се изисква за ежедневен анализ.

Таблица 11. представя източниците на несигурност, възникващи както от вземането на проби, така и от аналитичните измервания.

Таблица 11. Източници на несигурност и оценка

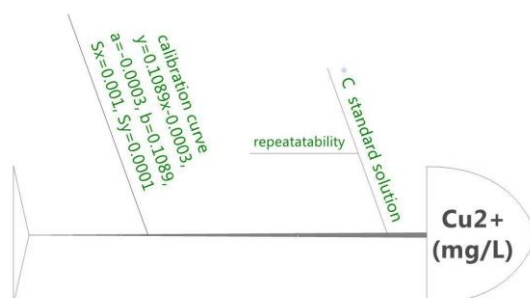
Приноси на несигурност	Символ	Източници на несигурност
Принос на вземането на проби	U_S	вземане на проби, транспортиране, съхранение
Принос на измерванията	U_M	оборудване, чистота на реагентите, условия на измерване
Обща несигурност	U	$U = U_S + U_M$

Трябва да се следват две стъпки, за да се оцени несигурността:

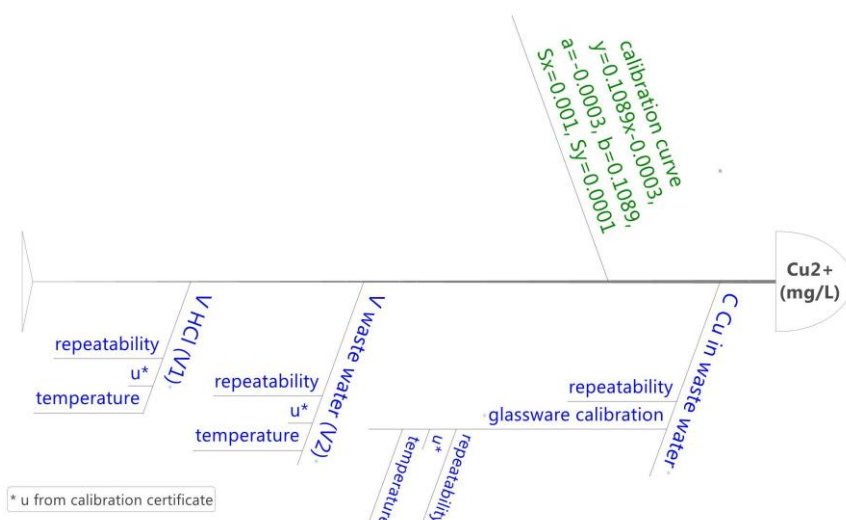
1. идентифициране на източниците на несигурност и изграждане на диаграмата на Ishikawa;
2. изчисляване на несигурността, като се имат предвид препятствията, които имат най-съществен принос за общата несигурност.

За клиента, оценката на несигурността означава, че крайният резултат (R) се обявява като сума между средната концентрация (C) и приноса за несигурност (уравнение 4).

За оценката на лабораторната несигурност се дава степента на доверие, свързана с аналитичната процедура.



Фигура 5. Диаграма Ishikawa за източниците на несигурност за стандартни разтвори.



Фигура 6. Диаграма Ishikawa за източниците на несигурност по отношение на пробите от отпадъчни води.



REFERENCES / ЛИТЕРАТУРА

1. Chirila, E., Draghici, C., Analytical Approaches for Sampling and Sample Preparation for Pesticides Analysis in Environmental, Food and Biological Samples, in Simeonov, L.I., Macaev, F.Z., Simeonova, B.G. (Eds.), Environmental Security Assessment and Management of Obsolete Pesticides in Southeast Europe, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2013, 37-54.
2. Chirila, E., Draghici, C., Analytical Approaches for Sampling and Sample Preparation for Heavy Metals Analysis in Biological Materials, in Simeonov, L.I., Kochubovski, M.V., Simeonova, B.G. (Eds.), Environmental Heavy Metal Pollution and Effects on Child Mental Development, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2011, 129-143.
3. Chunlong C.Z., Fundamentals of Environmental Sampling and Analysis, John Wiley & Sons, Hoboken NJ, USA, 2007.
4. Colbeck, I., Draghici, C., Perniu, D., (Eds), Environmental Pollution and Monitoring, in EnvEdu series, ISSN 1584-0506, ISBN 973-27-1169-8, Romanian Academy Press, Bucharest, 2003.
5. Draghici, C., Chirila, E., Complex Characterization of Polluted Samples, in L. Simeonov, M. Hassanien (Eds.), Exposure and Risk Assessment of Chemical Pollution – Contemporary Methodology, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2009, 165-180.
6. Draghici, C., Galan, E., Stoian, M.G., Method Validation for Pesticides Identification, in Simeonov, L.I., Kochubovski, M.V., Simeonova, B. G. (Eds.), Environmental Security Assessment and Management of Obsolete Pesticides in Southeast Europe, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2013, 365-380.
7. Draghici, C., Jelescu, C., Dima, C., Coman, Gh., Chirila, E., Heavy Metals Determination in Environmental and Biological Samples, in Simeonov, L.I., Kochubovski, M.V., Simeonova, B. G. (Eds.), Environmental Heavy Metal Pollution and Effects on Child Mental Development, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2011, 145-158.
8. Patnaik P., Handbook of Environmental Analysis, 2nd Edition, Chemical Pollutants in Air, Water, Soil, and Soil Wastes, CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton FL, USA, 2010.
9. Taverniers, I., De Loose, M., Van Bockstaele, E., Trends in quality in the analytical laboratory. II. Analytical method validation and quality assurance, Trends in Analytical Chemistry, 23(8), 2004, 535- 552.
10. ISO/IEC 17025:1999; ISO/IEC 17025:2005; ISO/IEC 17025:2017.
11. Terminology in Analytical Measurement: Introduction to VIM 3.
12. EURACHEM Guide to Quality in Analytical Chemistry - 3rd edition (2016).





13. EURACHEM Guide, The Fitness for Purpose of Analytical Methods: A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics: Second edition (2014).
14. EURACHEM Guide, Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, 3rd Edition (2012).
15. EURACHEM Guide, Measurement uncertainty arising from sampling (2007).
16. EURACHEM Guide, Traceability in Chemical Measurement (2003).
17. EURACHEM Guide, The Selection and use of Reference Materials (2002).
18. EURACHEM Guide, Selection, Use and Interpretation of Proficiency Testing (PT) Schemes by Laboratories (2011).
19. <https://www.eurachem.org/index.php/publications/guides>
20. <https://www.eea.europa.eu/>
21. <https://ec.europa.eu/jrc/en/research-topic/environmental-monitoring>



**VNiVERSIDAD
D SALAMANCA**

CAMPUS OF INTERNATIONAL EXCELLENCE



ALMA MATER STUDIORUM
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA



South-Eastern Finland
University of Applied Sciences

U. PORTO



UNIVERZITA
KARLOVA



Universitatea
TRANSILVANIA
din Braşov



ИКИТ

<https://toxoeer.com>

Project coordinator: Ana I. Morales
Headquarters office in Salamanca.
Dept. Building, Campus Miguel de Unamuno, 37007.
Contact Phone: +34 663 056 665