



В. Э. Суровая Е. В. Черкасова

КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА МАТЕРИАЛОВ В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Учебное пособие

Кемерово 2021



Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Кузбасский государственный технический университет
имени Т. Ф. Горбачева»

В. Э. Суровая Е. В. Черкасова

КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА МАТЕРИАЛОВ В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Учебное пособие

Кемерово 2021

УДК 661.2/.6:658.562(075.8)

Рецензенты:

Кафедра химии твердого тела и химического материаловедения ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный университет» (доктор химических наук, профессор Т. А. Ларичев)

Кафедра неорганической химии Национальный исследовательский «Томский государственный университет» (кандидат химических наук, доцент Л. А. Бобкова)

Суровая, В. Э. **Контроль качества материалов в химической технологии** : учеб. пособие / В. Э. Суровая, Е. В. Черкасова ; Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, Кузбасский государственный технический университет имени Т. Ф. Горбачева. – Кемерово, 2021. – 95 с. – ISBN 978-5-00137-273-8. – Текст : непосредственный.

Рассмотрены основные понятия, термины, используемые в области управления качеством, основные этапы химического анализа. Подробно описан отбор проб и подготовка проб к анализу. Затронуты вопросы обработки данных и проведения измерений, а также показаны способы применения контрольных карт для мониторинга качества измерений. Рассмотрен аналитический контроль газовых сред, дана классификация газоанализаторов и газосигнализаторов, а также анализ воды и водных сред, объектов органической и биохимической природы. Приведена система менеджмента качества, показана необходимость документации и прохождения процесса публичного подтверждения того, что система менеджмента качества работает в соответствии с требованиями международных стандартов.

Подготовлено по дисциплине «Контроль качества материалов в химической технологии» и предназначено для студентов направления 18.03.01 «Химическая технология», а также специалистов в области управления качеством.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Кузбасского государственного технического университета имени Т. Ф. Горбачева.

УДК 661.2/.6:658.562(075.8)

© Кузбасский государственный
технический университет
имени Т. Ф. Горбачева, 2021

© Суровая В. Э.,
Черкасова Е. В., 2021

ISBN 978-5-00137-273-8

ВВЕДЕНИЕ

Основной задачей химической, аналитической или испытательной лаборатории является получение достоверных, воспроизводимых, точных результатов качественного и количественного содержания компонентов в анализируемых пробах. Проблема качества результатов анализа связана с проблемой работы всей химической лаборатории, а именно с компетентностью лаборатории, которая проверяется при оценке состояния измерений в лаборатории и подтверждается при ее аккредитации.

Каково бы ни было назначение результата химического измерения, он всегда в той или иной степени важен, поскольку зачастую на основании данного результата принимаются серьезные решения. Эти решения могут существенно повлиять на здоровье и условия жизни миллионов людей. Кроме того, по мере либерализации мировой торговли возникает тенденция к отказу от повторного контроля продукции при пересечении государственных границ. Это означает, что результаты количественного анализа должны быть приемлемыми для всех потенциальных пользователей как внутри, так и вне организации или страны, где они получены.

В первой главе представлены основные понятия, термины, используемые в области управления качеством, требования к методам и методикам, основные этапы химического анализа, методы измерения физических величин, способы отделения и маскировки мешающих ионов.

Вторая глава знакомит читателя с вопросами, связанными с отбором проб, подготовкой проб к анализу, классификацией проб, методами сокращения и разделения твердофазных объектов анализа, измельчения пробы, отбором жидких проб и проб газов (активным и пассивным пробоотбором), а также с условиями хранения и транспортировки проб.

Третья глава затрагивает вопросы обработки данных и проведения измерений. Рассматривает надлежащую лабораторную практику, квалификацию оборудования, утилизацию отходов, основы статистики, включает формулы для обработки данных, основные статистические характеристики, а также способы применения контрольных карт для мониторинга качества измерений в течение определенного периода времени. Вводится концепция неопределенности измерений.

Четвертая глава посвящена аналитическому контролю газовых сред, включающему основные схемы анализа газовых сред, анализ состава газовых смесей, классификацию газоанализаторов и газосигнализаторов, рассмотрение принципов их действий, а также анализ воды и водных сред, типов вод в зависимости от областей их использования, определение примесного состава, анализ объектов органической и биохимической природы.

В пятой главе рассмотрена система менеджмента качества, показано, какая при этом необходима документация и как проходит процесс публичного подтверждения того, что система менеджмента качества работает в соответствии с требованиями международных стандартов.

Все главы завершаются контрольными вопросами, которые помогут читателям закрепить материал и проверить свои знания в данной области, а также подготовиться к текущей и промежуточной аттестации.

Глава 1. ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА

1.1. Понятия и термины, используемые в области управления качеством

Одной из задач при проведении природоохранных мероприятий является познание закономерностей причинно-следственных связей между различными видами человеческой деятельности и изменениями, происходящими в природной среде.

Основой контроля качества материалов и продуктов в химической технологии является анализ. *Анализ* – это главное средство контроля за загрязненностью окружающей среды. Научной основой химического анализа является аналитическая химия. *Аналитическая химия* – наука о методах и средствах определения химического состава веществ и материалов. *Метод* – это достаточно универсальный и теоретически обоснованный способ определения состава.

Основные требования к методам и методикам аналитической химии:

- 1) правильность и хорошая воспроизводимость;
- 2) низкий *предел обнаружения* – это наименьшее содержание, при котором по данной методике можно обнаружить присутствие определяемого компонента с заданной доверительной вероятностью;
- 3) *избирательность (селективность)* – характеризует мешающее влияние различных факторов;
- 4) *диапазон измеряемых содержаний* (концентраций) с помощью данного метода по данной методике;
- 5) экспрессность;
- 6) простота в анализе, возможность автоматизации, экономичность определения.

Химический анализ – это сложный многостадийный процесс, представляющий собой совокупность готовых приемов и соответствующих служб.

Задачи анализа:

- 1) идентификация объекта, т. е. установление природы объекта (проверка присутствия тех или иных основных компонентов, примесей);
- 2) количественное определение содержания того или иного компонента в анализируемом объекте.

«Качество» не всегда предусматривает получение максимально точных результатов анализа. Цель достигается получением результатов, которые соответствуют специфическим требованиям заказчика; вызывают доверие у заказчика и прочих лиц, использующих предоставленные результаты; обоснованы с точки зрения затраченных средств.

Эти характеристики определяют как «соответствие целевому назначению».

1.2. Основные этапы химического анализа

Этап 1. Постановка аналитической задачи. Для грамотной постановки аналитической задачи необходимо определить: какой материал подвергается анализу и что именно в нем следует определять; в каком диапазоне концентраций содержится определяемый компонент в пробе; присутствуют ли в пробе посторонние компоненты; как часто надо будет проводить анализы, сколько времени и средств можно затратить на один анализ; нужно ли доставлять пробу в лабораторию или можно выполнять анализ непосредственно «на объекте», есть ли ограничения по массе и воспроизводимости свойств исследуемого материала, какую точность результатов анализа надо обеспечить и т. п.

Этап 2. Выбор метода и методики анализа. При выборе метода анализа учитывается: поставленная перед учеными аналитическая задача, размеры объекта анализа и величина пробы образца, примерное содержание определяемых компонентов в пробе, наличие мешающих примесей, требуемая точность анализа, наличие оборудования и приборов, затраты времени на проведение анализа, стоимость анализа, ряд других обстоятельств, связанных с реальными условиями работы в лаборатории. Четко сформулированная аналитическая задача является основой для выбора оптимальной методики. Поиск ведут, пользуясь сборниками нормативных документов (стандартных методик), справочниками, обзорами по отдельным объектам или методам.

Этап 3. Отбор проб. Грамотный отбор части пробы позволяет сделать правильный вывод о составе всей пробы. *Проба* – это часть анализируемого материала, представительно отражающая его химический состав. В отдельных случаях в качестве пробы используют

весь аналитический материал. Время хранения отобранных проб должно быть минимальным. Условия и способы хранения должны исключать неконтролируемые потери легколетучих соединений и любые другие физические и химические изменения в составе анализируемого образца.

Этап 4. Подготовка проб к анализу. Пробоподготовка – это собирательное название всех операций, которым в лаборатории подвергают доставленную туда пробу перед измерением аналитического сигнала.

Операции пробоподготовки:

- 1) высушивание пробы;
- 2) разложение пробы методом прокаливания, сплавления или растворения пробы в воде, кислотах или органических растворителях;
- 3) удаление или маскирование мешающих примесей;
- 4) концентрирование определяемого компонента – количественный перевод вещества из пробы большого объема в малый объем раствора (концентрат);
- 5) разделение пробы на отдельные компоненты для определения концентрации каждого компонента в отдельности.

Этап 5. Получение аналитического сигнала. *Аналитический сигнал* – это изменение любого физического или физико-химического свойства определяемого компонента, функционально связанное с его содержанием (оформляется в виде формулы, таблицы, графика).

Этап 6. Обработка аналитического сигнала, т. е. разделение сигнала и шумов. *Шумы* – побочные сигналы, возникающие в измерительных приборах, усилителях и других аппаратах.

Этап 7. Применение результатов анализа. В зависимости от свойства вещества, положенного в основу определения, методы анализа подразделяются:

– на *химические методы* анализа, основанные на химической аналитической реакции, которая сопровождается ярко выраженным эффектом. К ним относятся гравиметрический и титриметрический методы;

– *физико-химические методы*, основанные на измерении каких-либо физических параметров химической системы, зависящих от природы компонентов системы и изменяющихся в процессе химической реакции (например, фотометрия основана на изменении оптической плотности раствора в результате реакции);

– *физические методы* анализа, не связанные с использованием химических реакций. Состав веществ устанавливается по измерению характерных физических свойств объекта (например, плотность, вязкость).

1.3. Методы измерения физических величин

В зависимости от измеряемой величины все методы делятся на следующие виды (таблица 1).

Таблица 1

Методы измерения физических величин

Измеряемая физическая величина	Название метода
Масса	Гравиметрия
Объем	Титриметрия
Равновесный потенциал электрода	Потенциометрия
Поляризационное сопротивление электрода	Полярография
Количество электричества	Кулонометрия
Электропроводность раствора	Кондуктометрия
Поглощение фотонов	Фотометрия
Испускание фотонов	Эмиссионный спектральный анализ

Идентификация веществ основывается на методах качественного распознавания элементарных объектов (атомов, молекул, ионов и др.), из которых состоят вещества и материалы.

Часто анализируемую пробу вещества переводят в форму, удобную для анализа, путем растворения в подходящем растворителе (обычно это вода или водные растворы кислот) или сплавления с каким-либо химическим соединением с последующим растворением.

Химические методы качественного анализа основаны на использовании реакций идентифицируемых ионов с определенными веществами – *аналитическими реагентами*. Такие реакции должны сопровождаться выпадением или растворением осадка; возникновением, изменением или исчезновением окраски раствора; выделением газа с характерным запахом; образованием кристаллов определенной формы.

Реакции, протекающие в растворах, *по способу выполнения* классифицируются на пробирочные, микрокристаллоскопические и капельные. Микрокристаллоскопические реакции проводят на пред-

метном стекле. Наблюдают образование кристаллов характерной формы. Капельные реакции выполняют на фильтровальной бумаге.

Аналитические реакции, применяемые в качественном анализе, *по области применения* делятся:

1) на *групповые реакции* – это реакции для осаждения целой группы ионов (применяется один реагент, который называется *групповым*);

2) *характерные реакции*:

а) *селективные (избирательные)* – дают одинаковые или сходные аналитические реакции с ограниченным числом ионов (2~5 шт.);

б) *специфичные (высокоселективные)* – избирательны по отношению к одному компоненту.

Селективных и специфичных реакций немного, поэтому их применяют в сочетании с групповыми реакциями и со специальными приемами для устранения мешающего влияния компонентов, присутствующих в системе наряду с определяемым веществом.

Несложные смеси ионов анализируют *дробным методом*, без предварительного отделения мешающих ионов с помощью характерных реакций определяют отдельные ионы. *Мешающий ион* – это ион, который в условиях обнаружения искомого дает сходный аналитический эффект с тем же реактивом либо аналитический эффект, маскирующий нужную реакцию. Обнаружение разных ионов в дробном анализе проводят в отдельных порциях раствора.

При необходимости устранения мешающих ионов пользуются следующими способами отделения и маскировки.

1. *Перевод мешающих ионов в осадок*. В основе лежит различие в величине произведения растворимости (ПР) получающихся осадков. При этом ПР соединения определяемого иона с реагентом должно быть больше, чем ПР соединения мешающего иона.

2. *Связывание мешающих ионов в прочное комплексное соединение*. Получаемый комплекс должен обладать необходимой устойчивостью, чтобы осуществить полное связывание мешающего иона, а искомый ион – совсем не реагировать с вводимым реагентом либо его комплекс должен быть непрочным.

3. *Изменение степени окисления мешающих ионов*.

4. *Использование экстракции*. Метод основан на извлечении из водных растворов мешающих ионов органическими растворителями и разделении системы на составные части (фазы), чтобы мешающий и определяемый компоненты были в разных фазах.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Приведите основные требования к методам и методикам.
2. Что входит в задачи химического анализа?
3. Что учитывается при выборе метода анализа?
4. Дайте определение аналитического сигнала.
5. Какие методы измерения физических величин вы знаете?
6. Как можно устранить мешающий ион?
7. Назовите основные этапы химического анализа.
8. Как вы понимаете определение «качества»?
9. Перечислите операции пробоподготовки.
10. В чем сущность химического анализа?
11. Сравните два метода химического анализа: кулонометрию и кондуктометрию.
12. Какие аспекты включает постановка аналитической задачи?
13. На чем основан метод экстракции?
14. Какие характеристики обозначают «соответствие целевому назначению»?
15. В лабораторию поступила партия 20 коробок соков пяти видов производителя «А». С чего вы приступите к анализу? Перечислите последовательность ваших операций.

Глава 2. ПРОБООТБОР И ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

Отбор пробы – процесс отделения определенным образом части материала для представления или получения информации о большом объеме материала. ГОСТ Р 52361-2018 «Контроль объекта аналитический. Термины и определения» дает следующее определение термину *отбор пробы вещества / материала (объекта аналитического контроля)* – отделение части вещества / материала объекта аналитического контроля с целью формирования пробы для последующего определения ее состава, структуры и/или свойств. ISO/IEC 17025-2019 определяет отбор проб следующим образом: «*Определенная процедура, посредством которой часть вещества, материала или продукта отбирают с целью проведения испытания или калибровки представительного образца целого*» [8].

2.1. Виды проб

Существует несколько подходов к описанию понятия «пробы». Но руководствоваться необходимо ГОСТ Р 52361-2018 «Контроль объекта аналитический. Термины и определения»: *проба вещества / материала (объекта аналитического контроля)* – часть вещества / материала объекта аналитического контроля, отобранная для анализа и/или исследования его структуры, и/или определения свойств, отражающая его химический состав и/или структуру, и/или свойства.

Виды проб различают по способу получения, по стадии первичной обработки и в зависимости от назначения. Другой подход к описанию понятия *проба* – характеристика проб, доставляемых в лабораторию, в терминах используемого плана отбора проб. По этим признакам пробы разделяют на четыре вида:

- 1) представительные;
- 2) селективные;
- 3) рандомизированные (случайные);
- 4) композитные (смешанные) пробы.

Представительная проба – проба, по своему химическому составу полностью аналогичная объекту анализа.

Селективная проба. Селективную пробу отбирают согласно плану отбора проб, цель которого – отсев материалов с определенными характеристиками и/или отслеживание материала с выпада-

ющими соответствующими характеристиками. Отбор пробы такого вида называют также *направленным* или *фокусированным* отбором.

Данный вид пробы используют при анализе пищевых продуктов, загрязнения муки продуктами жизнедеятельности грызунов (шерстью), воздуха промышленной зоны токсическими газами, причем общий уровень концентрации газов, возможно, является приемлемым, однако проба, отобранная в определенном месте, может содержать вещество в опасной концентрации [8].

Рандомизированная (случайная) проба. Проба, взятая по схеме случайного отбора, позволяет избежать систематической погрешности. Три варианта процесса отбора проб дают возможность получить различные виды рандомизированных проб.

Простой рандомизированный отбор. Все пробы могут быть выбраны с одинаковой вероятностью.

Стратифицированный рандомизированный (случайный) отбор проб. Пробу разделяют на слои (страты) и из каждого слоя отбирают простую рандомизированную пробу.

Систематический отбор проб. Первую пробу выбирают случайно, а последующие пробы отбирают согласно предварительно разработанной схеме, например, в каждой 5-й, 10-й точке интервала или в других точках, по необходимости.

Рандомизированная проба может быть одновременно представительной пробой – в зависимости от причины, вызвавшей необходимость отбора пробы, и природы материала, часть которого берут для анализа.

Композитная (смешанная) проба. Отбор композитной (смешанной) пробы – способ снижения стоимости работ при необходимости анализа большого количества проб. Композитная проба состоит из двух и более частей материала (отобранных одновременно), выбранных таким образом, чтобы представлять исследуемый материал в целом.

Смешанную пробу обычно получают смешиванием равных объемов проб, отобранных через равные промежутки времени. Этот способ пригоден только в том случае, если все точки исследуемого водного объекта равноценны или если в месте отбора проб постоянный расход воды. Если это условие не выполняется, то готовят среднюю пропорциональную пробу из различных объемов проб, взятых через равные интервалы времени, или из равных объемов проб, взятых

через различные интервалы времени таким образом, чтобы объем или число проб соответствовали расходу воды в данном месте [11].

Смешанная проба тем точнее, чем меньше интервалы между отдельно взятыми составляющими ее пробами; наилучший результат можно получить при автоматизированном непрерывном отборе проб. Смешанную пробу не рекомендуется отбирать за период более суток. При необходимости длительного хранения пробу следует консервировать.

План отбора проб

Необходимо разработать *план отбора проб*, который определяет, когда, где и как должны отбираться пробы. ISO/IEC 17025-2019 дает следующее определение понятию «*план отбора проб*»: «*Предварительно разработанная процедура отбора, изъятия, хранения, транспортировки и подготовки частей материала для отделения их от общей массы в качестве проб*» [8].

В зависимости от цели химического анализа проводят разовый или серийный пробоотбор. При *разовом отборе* пробу берут один раз в определенном месте и рассматривают результат одного анализа. Этот способ применяют в редких случаях, например, при анализе глубинных грунтовых вод.

В большинстве случаев проводят *серийный отбор* проб, при котором каждую пробу берут в определенной взаимосвязи с остальными. Типичным примером серийного отбора проб является *зональный отбор*. В данном случае пробы, например пробы воды, отбирают с различных глубин по выбранному створу водоема. Особый тип серийного отбора представляют так называемые *согласованные пробы*, которые отбирают в различных местах по течению реки или руслу сточных вод с учетом времени прохождения воды от одной точки до другой.

Пробы подразделяются на точечные (простые, разовые, единичные, частные) и генеральные (смешанные, объединенные, общие).

Точечная проба имеет фиксированные временные и пространственные координаты места ее отбора по отношению ко всему объекту анализа. Понятие точечной пробы применительно к объектам окружающей среды и геологическим объектам. Точки отбора проб всегда имеют определенные пространственные координаты на местности, а в случае водоемов и атмосферного воздуха дополнительно имеют координаты по высоте и глубине. Понятие точечной пробы

распространяется на промышленное сырье и готовые материалы, где точечная проба показывает определенную часть партии сырья или готового материала в отличие от *генеральной пробы*, характеризующей данную партию материала в целом [8].

Масса генеральной пробы при анализе таких объектов, как руды, может составлять до нескольких тонн. Поэтому следующим этапом пробоотбора является разделка пробы (операции дробления, перемешивания, сокращения, выполняемые по определенным правилам). Циклы разделки заканчиваются получением *готовой (средней, товарной) пробы*. На заключительном этапе пробоотбора готовую пробу делят на две части. Одна часть представляет собой *контрольную (арбитражную, резервную) пробу* и хранится на случай повторных или арбитражных испытаний в течение полугода. Другая часть составляет *лабораторную пробу* и отправляется в аналитическую лабораторию для проведения всех видов испытаний. В зависимости от назначения и применяемых методов анализа масса лабораторной пробы может составлять от десятков граммов до килограмма [3].

На каждую пробу, поступившую в лабораторию, составляют паспорт, в котором указывают все данные пробоотбора (время, место, способ отбора, условия отбора, способ консервации или фиксации контролируемых компонентов). Паспорт хранят в полиэтиленовом пакете и прикрепляют к таре с пробой. Пробы хранят в специальных шкафах в отапливаемых помещениях в условиях, исключающих воздействие на пробы факторов (влаги, света, кислорода, диоксида углерода), которые могут привести к изменению их состава.

Последний этап – получение аналитической пробы с определенным размером частиц в количестве, достаточном для выполнения определений всех контролируемых компонентов.

2.2. Отбор проб твердофазных объектов

В группу твердофазных объектов химического анализа входят минералы, разнообразные продукты промышленного производства (металлы, сплавы, изделия из стекла, керамики, фарфора, фаянса, удобрения), почвы, донные отложения, а также биологические объекты [11].

При отборе проб твердого материала зачастую отбирают намного больше, чем доставляют в лабораторию для анализа.

Процесс сокращения большой композитной пробы до лабораторной пробы приемлемого размера нередко включает три этапа:

1) измельчение / перемалывание материала при помощи механических приспособлений для получения смеси частиц приемлемого размера;

2) смешивание / гомогенизация с применением шаровой мельницы;

3) разделение измельченной и перемешанной пробы методами конуса и последующего квартования или разделение на желобчатом сократителе.

Метод конуса и квартования применяют для сокращения размеров пробы гранулированного и порошкообразного материала. Материал пробы помещают на плоскую поверхность в виде груды конической формы. Затем груду материала разрушают, придавая материалу форму усеченного конуса небольшой толщины, затем его разделяют по диаметру на четыре приблизительно равные части. Одну пару противоположных четвертей отделяют, объединяют, формируют из них новый конус и повторяют процесс (отделяют две другие четверти). Процесс повторяют до тех пор, пока не будет получена проба требуемого размера (рис. 1).

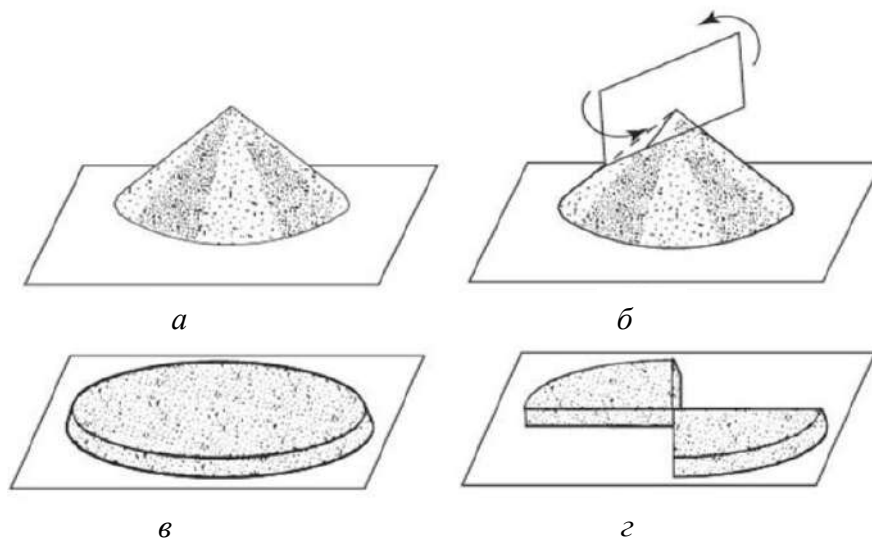


Рис. 1. Схема квартования пробы: *а* – перемешанная куча;
б – расплющивание кучи; *в* – расплюснутая куча;
г – куча, разделенная на сектора

Желобчатый сократитель представляет собой механическое приспособление, состоящее из металлической коробки с равномерно расположенными прорезями, применяемое для деления пробы на две приблизительно равные части [13]. Материал, который необхо-

димо разделить, высыпая в делительную насадку, он попадает в прорези, расположенные в поочередно противоположном порядке, и скапливается в двух приемниках, разделяясь на две приблизительно равные части. Так же, как и при разделении методом конуса и квартования, процедуру повторяют до тех пор, пока не будет получена проба требуемого размера (рис. 2).

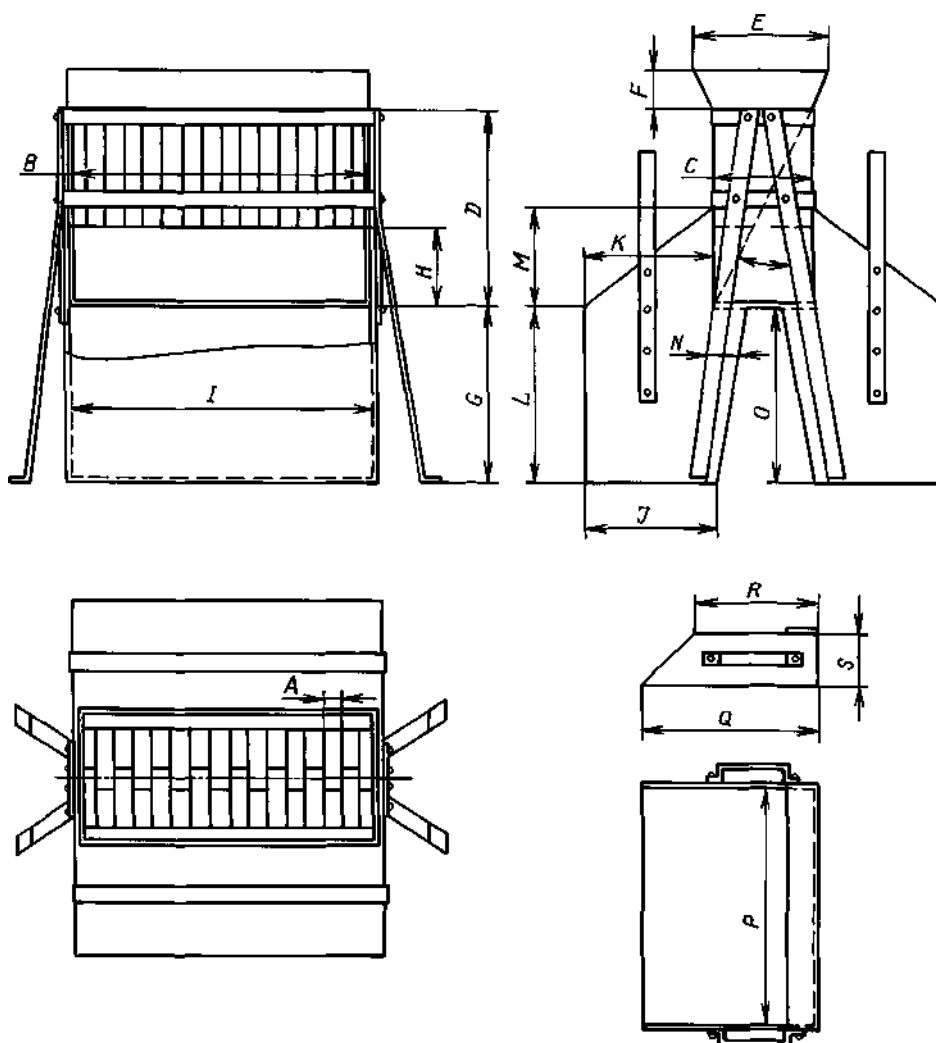


Рис. 2. Желобчатый сократитель (ГОСТ 28192-89)

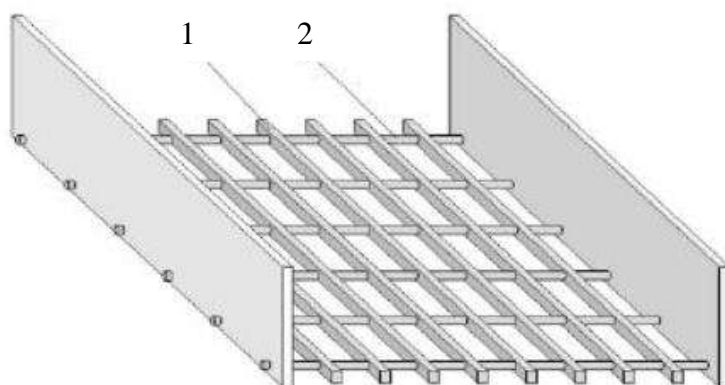


Рис. 3. Общий вид колосникового грохота:
1 – колосник; 2 – распорная трубка

Пробы измельчают дроблением с предварительным грохочением. *Грохочение* – это операция, позволяющая разделить сыпучие материалы на классы крупности, которые перерабатывают отдельно. Грохочение проб проводят на механических или ручных грохотах и ситах (см. рис. 3.).

Наиболее распространенным методом отбора проб из штабелей и отвалов является **метод вычерпывания**. Всю поверхность материала разбивают на участки взаимно перпендикулярными линиями. Число участков соответствует числу проб. Первую горизонтальную линию проводят на боковой поверхности на расстоянии 0,5 м от основания штабеля, следующую – на расстоянии 0,5 м от первой и т. д. Перпендикулярно горизонтальным проводят вертикальные линии на расстоянии 1–2 м друг от друга. Отбор проб проводят в точках пересечения линий в шахматном порядке с глубины 0,5–0,7 м.

Пробоотбор металлов и сплавов имеет некоторые особенности по сравнению с пробоотбором минеральных объектов и сыпучих материалов. Неоднородность металлических слитков, сплавов и особенно чугунов бывает довольно значительной. Кроме того, на поверхности металла всегда образуется окалина, а также его поверхность загрязняется материалом формы, в которой металл был отлит. Поэтому пробу необходимо отбирать не только от разных слитков или изделий, но и из разных мест и на разной глубине [2].

Для получения пробы проволоки малого диаметра ее нарезают ножницами или кусачками. Проволоку большого диаметра сначала расплющивают в тонкие полоски, которые затем нарезают ножницами на куски одинакового размера. Для отбора пробы листовой стали отрезают от нескольких листов по всей длине полоски шириной примерно 5 см. Каждую полоску складывают в несколько слоев и строгают по торцевой поверхности. Полученную от всех полосок стружку перемешивают.

Представительную пробу металла можно получить распиливанием образцов по всей толщине через регулярные промежутки. Распиливание проводят ручными, механическими и электрическими пилами.

Перед взятием пробы поверхность образца очищают от окалина на наждачном круге или металлическими щетками. Для удаления смазочных веществ стружку или порошок промывают петролейным эфиром и сушат. Для получения генеральной пробы отобранные пробы смешивают между собой.

Отбор пробы почв. Любую почву можно рассматривать как гетерогенную, многофазную систему. В твердой фазе преобладают минеральные образования (50–60 % от общего состава почвы), которые представлены первичными (кварц, полевые шпаты) и вторичными (глинистые минералы: каолинит, монтмориллонит, гидрослюда, смешанослойные минералы; минералы оксидов железа, алюминия, марганца, кремния; минералы-соли: доломит, сода, кальций, магнезит, трона, гипс, ангидрит, мирабилит, галит, фосфаты, нитраты, сульфиды и др.) минералами. К этой же фазе относятся различные органические вещества (до 10 %), в том числе гумус или перегной, а также почвенные коллоиды, имеющие органическое, минеральное или органоминеральное происхождение.

Жидкую фазу почвы (почвенный раствор, 25–30 %) составляет вода с растворенными в ней органическими и минеральными соединениями, а также газами. Газовую фазу почвы (15–25 %) составляет «почвенный воздух», включающий газы, заполняющие свободные от воды поры, а также газы, адсорбированные коллоидными частицами и растворенные в почвенном растворе [11].

Важнейшее значение почв состоит в аккумуляровании органического вещества, различных химических элементов, а также энергии. Почвенный покров выполняет функции биологического поглотителя, разрушителя и нейтрализатора различных загрязнений. Если это звено биосферы будет разрушено, то сложившееся функционирование биосферы необратимо нарушится. Именно поэтому чрезвычайно важно изучение глобального биохимического значения почвенного покрова, его современного состояния и изменения под влиянием деятельности человека.

Отбор, транспортирование, хранение, подготовка к анализу и анализ проб осуществляются в соответствии с утвержденными нормативными документами.

Контроль загрязнения почв населенных пунктов проводится с учетом функциональных зон города. Места отбора проб предварительно отмечаются на картосхеме, отражающей структуру городского ландшафта. Пробная площадка должна располагаться на типичном для изучаемой территории месте. При неоднородности рельефа площадки выбирают по элементам рельефа. На территорию, подлежащую контролю, составляют описание с указанием адреса, точки отбора, общего рельефа микрорайона, расположения мест отбора и

источников загрязнения, растительного покрова, характера землепользования, уровня грунтовых вод, типа почвы и других данных, необходимых для правильной оценки и трактовки результатов анализа образцов [11].

При контроле загрязнения почв промышленными источниками площадки для отбора проб располагают на площади трехкратной величины санитарно-защитной зоны вдоль векторов розы ветров на расстоянии 100, 200, 300, 500, 1000, 2000, 5000 м и более от источника загрязнения.

Для контроля санитарного состояния почв детских дошкольных, школьных и лечебно-профилактических учреждений, игровых площадок и зон отдыха отбор проб проводят не менее двух раз в год весной и осенью. Размер пробной площадки должен быть не более 5×5 м. При контроле санитарного состояния почв территорий детских учреждений и игровых площадок отбор проб проводится отдельно из песочниц и общей территории с глубины 0–10 см.

При изучении загрязнения почв транспортными магистралями пробные площадки закладываются на придорожных полосах с учетом рельефа местности, растительного покрова, метео- и гидрологических условий. Пробы почвы отбирают с узких полос длиной 200–500 м на расстоянии 0–10, 10–50, 50–100 м от полотна дороги. Одна смешанная проба составляется из 20–25 точечных, отобранных с глубины 0–10 см [11].

2.3. Отбор жидких проб

Наиболее часто необходимость отбора жидких проб возникает при контроле химического состава разнообразных водных сред: это природные и сточные воды, технологические растворы в гидрометаллургии, водные теплоносители в тепловой и атомной энергетике и т. д.

Объектами анализа могут быть и органические среды, такие как нефть и продукты ее переработки, со своей спецификой пробоотбора, оговариваемой в методиках анализа [2].

Выбор технических средств при отборе проб определяется местными условиями. Часто применяется отбор проб с мостов. Такой отбор имеет свои плюсы и минусы. К мостам обычно имеется хороший доступ, можно точно определить место взятия пробы, контролировать точку отбора как по вертикали, так и по горизонтали, можно

безопасно производить отбор проб при любых погодных условиях и при любом состоянии потока [11]. Неудобства связаны с движением дорожного транспорта, а также судов по реке.

При отборе проб с открытых водоемов различают простые и смешанные пробы.

Простая проба характеризует состав воды только в данный момент времени и в данном месте; ее получают однократным отбором требуемого количества воды.

Смешанная проба характеризует средний состав воды исследуемого объекта; ее получают смешиванием простых проб, взятых одновременно в различных местах (усреднение по объему) или в одном и том же месте через определенные промежутки времени (усреднение по времени) [3].

В случае открытых водоемов примесный состав пробы будет зависеть от природных факторов: силы ветра, течения, осадков. При отборе проб вод морей и океанов выбор места отбора проводится с учетом приливных течений, удаленности от берега, прохождения судоходных линий. Усредненную пробу протекающей воды берут в местах наиболее сильного течения, лучше в фарватере течения. Пробу берут под поверхность воды, обычно на глубине 20–30 см.

Стоячие воды (водохранилища, озера, пруды) неоднородны по составу в различных местах, поэтому пробы отбирают из разных мест и с разных глубин.

Атмосферные осадки (дождевую воду, снег) и лед отбирают особыми способами. Дождевую воду улавливают при помощи широкой воронки, трубка которой доходит до дна пробоотборной бутылки. Для определения среднего состава дождевой воды пробоотбор проводят в течение всего времени, пока идет дождь, на высоте не менее 2 м от земли. Пробы снежного покрова отбирают из мест, где он лежит наиболее толстым слоем, образовавшимся естественным образом.

Место для отбора проб сточных вод выбирают только после подробного знакомства с технологией производства. Отбор проб проводят в точках, соответствующих разным стадиям технологического процесса, и на линии сброса очищенных вод в водоемы. Однократного взятия пробы сточных вод недостаточно, и обычно проводят отбор средней смешанной (за час, смену, сутки) пробы или же серийных проб по разработанному графику.

При отборе технологических сред и вод различной природы большое значение имеет материал пробоотборных емкостей. В качестве пробоотборных сосудов используют химически стойкие к отбираемым жидкостям стеклянные, фарфоровые и пластмассовые сосуды с притертыми или заворачивающимися пробками.

В большинстве случаев отбор проб обычно осуществляется в специальные емкости (склянки) или приспособления (батометры), помещаемые в водный объект на определенную глубину, оговариваемую нормативными документами. Для отбора проб воды из озер, водохранилищ, прудов и рек используют батометры различных конструкций вместимостью 1–3 л. Основной частью батометра является открытый с обеих сторон цилиндрический сосуд, снабженный дистанционно управляемыми механически закрывающимися сверху и снизу крышками. После погружения в воду на заданную глубину при помощи спускового устройства крышки закрывают сосуд с пробой. Для взятия проб воды из рек, озер и водохранилищ чаще всего используют батометры Нискина (рис. 4), Молчанова (рис. 5) или Рутнера (рис. 6).



Рис. 4. Батометр Нискина



Рис. 5. Батометр Молчанова



Рис. 6. Батометр Рутнера

Отбор проб воды, загрязненной нефтью и нефтепродуктами, имеет ряд особенностей. Для ориентировочной оценки загрязнения поверхностных вод нефтепродуктами отбирают общую пробу с глубины до 30 см.

Для отбора проб нефтяной пленки применяют специальный пробоотборник, изображенный на рисунке 7. Он представляет собой сито – металлический круг диаметром 220 мм, площадью примерно 300 см², обтянутый планктонной сеткой 80 меш (число отверстий на 1 линейный дюйм 25,4 мм). Это сито прикреплено к шесту-держателю, длину которого можно изменять по необходимости. Ниже сита на держателе укреплен металлический диск диаметром 260 мм.

Пробоотборник быстрым движением опускают в воду, разбивая металлическим диском нефтяную пленку в месте погружения. Сито погружают на глубину 20–30 см, затем держатель с опущенным в воду ситом отводят на место с ненарушенной пленкой и медленно поднимают вверх. При этом на планктонной сетке остается нефтяная пленка. Нефтепродукты в виде пленки извлекают на 85–100 %. Отбор проб воды на нефтепродукты проводят в присутствии инспектора природоохранной зоны, обязательно составляют протокол отбора проб с указанием даты отбора, условий и способа отбора.

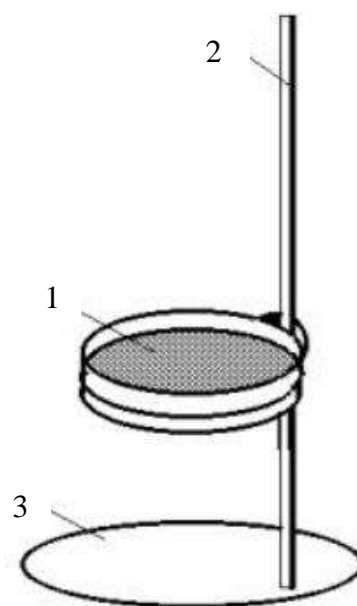


Рис. 7. Устройство для отбора нефтяной пленки: 1 – сито; 2 – шест-держатель; 3 – металлический диск

2.4. Отбор проб газов

Основными газообразными объектами, пробы которых отбирают с целью установления их химического состава, являются атмосферный воздух, воздух производственных помещений (воздух рабочей зоны), природный газ, газовые среды для осуществления различных технологических процессов. Отбор газообразных проб проводят активным и пассивным способами [2].

Активный пробоотбор

Активный пробоотбор реализуют в двух вариантах. *Первый* состоит в заполнении пробоотборной емкости (пробоотборника) отби-

раемым газом после ее предварительного вакуумирования или «промывки» потоком этого газа. Согласно *второму* варианту пробоотборная емкость содержит поглотительную среду (жидкий абсорбент или твердофазный сорбент), которая обеспечивает поглощение аналитов из потока отбираемой пробы газа. Его используют, как правило, для контроля максимальной разовой и максимальной среднесуточной ПДК (предельно допустимой концентрации) загрязняющих веществ в воздухе и при контроле состава других газовых сред.

При наличии в анализируемом газе аэрозольной составляющей отбор проб в контейнеры должен проводиться через фильтр, поглощающий аэрозоли. Наиболее распространенными материалами контейнеров являются различные пластмассы (тефлон, полиэтилен, полипропилен, ПВХ), стекло, различные металлы, прежде всего нержавеющая сталь.

Пассивный пробоотбор

Сущность пассивного пробоотбора состоит в свободной диффузии аналитов из анализируемой газовой среды в жидкую или твердофазную поглотительную среду при их непосредственном контакте или в условиях разграничения анализируемой и поглотительной сред проницаемой по отношению к аналитам мембраной.

Пассивный пробоотбор рассчитан на определение в воздухе малых газовых составляющих, под которыми подразумевают микрокомпоненты атмосферного воздуха. Продолжительность пассивного пробоотбора обычно составляет несколько часов или суток. Этот вид пробоотбора используют для контроля среднесменных, среднесуточных и других долговременных нормативов содержания вредных веществ в воздухе.

2.5. Транспортировка и хранение проб

Для транспортировки проб часто используют специальные герметичные металлические защитные контейнеры, сконструированные по принципу «матрешки».

Условия и продолжительность хранения должны быть записаны.

Пробы следует хранить так, чтобы обеспечить безопасность персонала лаборатории. Кроме того, необходимо сохранить целостность пробы, т. е. проба при анализе должна быть в том же виде, в

котором была отобрана. Нужно исключить риск загрязнения или «перекрестного» загрязнения, т. е. никакие вещества не должны ни проникать в контейнер, ни покидать контейнер с пробой. Следует избегать экстремального воздействия окружающей среды.

Для хранения проб обычно отводят изолированное, специально приспособленное помещение. Возможные требования к условиям хранения включают хранение в шкафу, в холодильнике, на складе, морозилке. Выбор условий хранения зависит от свойств пробы и необходимости исключить воздействие света, низких температур или повышенной влажности (таблица 2).

Таблица 2

Условия хранения лабораторных проб

Условия хранения	Приемлемые виды проб	Неприемлемые виды проб
Глубокая заморозка (–18 °С)	Пробы с высокой ферментативной активностью, скоропортящиеся товары / продукты, относительно нестабильные аналиты	Пробы, размягчающиеся при оттаивании, водные пробы
Холодильник (4 °С)	Почвы, свежие фрукты и овощи, водные пробы	Пробы с вероятной ферментативной активностью
Комнатная температура (в темноте)	Сухие порошки и гранулы, минералы, стабильные аналиты	Свежие пищевые продукты
Эксикатор	Гигроскопичные пробы	Пробы, более гигроскопичные, чем эксикатор

Существуют различные физические и химические методы остановки или замедления разложения пробы (таблица 3). Важно убедиться в том, что применяемый метод предотвращения разложения пробы не нарушает целостности аналита. Антикоагулянты, такие как гепарин или этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА), часто добавляют к пробам крови для предотвращения свертывания.

Светочувствительные пробы следует хранить в темноте в контейнерах из янтарного стекла или же в стеклянных контейнерах, защищенных алюминиевой фольгой.

Обычно все пробы перед анализом выдерживают до достижения температуры окружающей среды. Нужно продумать устройство контейнера, позаботиться об укупоривании и нанесении этикетки перед тем, как приступать к отбору проб. Стекло можно считать инерт-

ным материалом, однако такие контейнеры могут адсорбировать или десорбировать элементы.

Таблица 3

Примеры физических и химических методов сохранения пробы

Метод	Примеры применения
Лиофильная сушка ¹	Хлеб, печенье и т. д., водные пробы
Облучение ²	Водные пробы, биологические пробы
Добавление антиоксидантов ^{2, 3}	Жидкости и растворы
Добавление антикоагулянтов ³	Кровь и клинические пробы
Стерилизация в автоклаве ²	Стерилизация биологических жидкостей

¹ Не подходит для летучих аналитов.

² Необходимо установить параметры стабильности аналита.

³ Проверить наличие специфических влияний.

Другим распространенным материалом для контейнеров является полиэтилен. Полиэтиленовые флаконы приемлемы для большинства твердых и водных проб. При использовании для хранения водных проб исключается опасность проникновения в пробу таких элементов, как натрий, калий, бор и кремний.

Для определения растворенных веществ пробу воды на месте отбора необходимо профильтровать через мембранные фильтры с размером пор 0,45 мкм или отцентрифугировать. Фильтры перед использованием должны быть тщательно промыты и высушены. Во многих случаях (определение пестицидов, нефтепродуктов, полициклических ароматических углеводородов и т. д.) необходимо анализировать нефильтрованные пробы, об этом должно быть сказано в методике определения каждого конкретного показателя.

Для хранения проб воды наиболее приемлемо консервирование. Однако следует помнить, что законсервированные пробы должны быть проанализированы в возможно короткий срок. Универсального консервирующего вещества не существует. Чаще всего для этой цели используют кислоты, щелочи или органические растворители, применяемые в дальнейшем в качестве экстрагентов [11].

Применения хлорида ртути (HgCl) из-за его токсичности следует избегать. В случае использования следует обрабатывать остатки пробы для регенерации ртути. Способ консервирования должен согласовываться с используемым аналитическим методом и должен быть указан в методике определения каждого конкретного показателя.

Срок хранения определяется как максимальный период времени, который может пройти от момента отбора пробы до измерения без существенных изменений пробы. Для расчета срока хранения отбирают большую пробу и хранят ее при нормальных условиях. Через регулярные промежутки времени от большой пробы отбирают по две параллельных пробы для анализа и проводят измерения.

Если срок хранения настолько мал, что это доставляет неудобства, то следует изменить условия хранения или стабилизировать пробу каким-либо другим способом.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Как происходит отбор проб согласно рисунку 1?
2. Поясните термин «отбор проб».
3. Какие риски связаны с неправильным отбором проб?
4. Перечислите основные виды проб.
5. Как вы думаете, в каких случаях следует отбирать селективную пробу?
6. Какие бывают представительные пробы?
7. В чем отличия простого и стратифицированного отбора?
8. Выберите наиболее подходящий вид пробы для следующих исходных материалов: речная вода после недавней оттепели; консервированные бобы на торговом складе; плитки шоколада; мешки с мукой, хранившиеся в трюме корабля; мешки с мукой на продовольственном складе.
9. Чем различаются готовая и контрольная проба?
10. Что указывают в паспорте отбора проб?
11. Что входит в группу твердофазных объектов?
12. Как проводят сокращение проб?
13. В чем сущность метода конуса и квартования?
14. Зачем перед сокращением проб проводят грохочение и что это такое?
15. Как отбирают пробу проволоки разного диаметра?
16. Какие процедуру проводят перед взятием пробы твердофазных объектов?
17. Что является объектами анализа жидких проб?
18. Чем отличаются стоячие воды и технологические среды?

19. Объясните сущность метода отбора жидких проб с помощью батометров.

20. Какие виды батометров вы знаете?

21. Чем производится отбор воды, загрязненной нефтью и нефтепродуктами? Раскройте сущность метода.

22. Какие бывают виды отбора проб газов, в чем отличие и схожесть методов отбора проб?

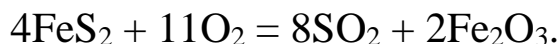
23. Что относят к объектам газообразных проб?

24. Приведите примеры условий хранения проб. В чем стоит хранить пищевые продукты?

25. Что такое срок хранения и как его определить?

26. Образец технического оксида меди (II) содержит примесь меди. Определите массовую долю примеси в образце оксида меди (II), если известно, что при восстановлении 45 г технического оксида меди (II) затратили 5,68 л водорода (н. у.).

27. Какой объем оксида серы (IV) (н. у.) можно получить из 240 г железного колчедана (FeS_2), массовая доля примесей в котором 25 %? $A_r(\text{Fe}) = 56$, $A_r(\text{S}) = 32$. Уравнение химической реакции



Глава 3. ПРОВЕДЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ И ОБРАБОТКА ДАННЫХ

Термин «надлежащая лабораторная (научная) практика» употребляют для организации химиками их повседневной работы. Он охватывает ряд качеств, таких как аккуратность, чистоплотность, старательность, вдумчивость, осторожность, организованность и самодисциплина.

Следует отличать надлежащую лабораторную практику «glp» от GLP (надлежащей лабораторной практики), представляющей собой систему качества в применении к организационному процессу и условиям, в которых неклинические исследования безопасности в сфере охраны здоровья и окружающей среды планируют, выполняют, контролируют и регистрируют отчеты. Принципы GLP впервые выдвинула Организация экономического сотрудничества и развития (OECD) [8].

Рассмотрим основные стадии в проведении измерений и обработке данных.

Преданалитическая стадия. Перед началом работы химик должен размещать пробы в определенном месте; читать текст методики; проверять наличие всего оборудования, необходимого для анализа; планировать последовательность работы; учитывать все правила техники безопасности; начинать работу только при доступности вытяжного шкафа, лабораторной вытяжки; проверять реактивы, стандарты, образцы; планировать процедуру утилизации отходов; планировать процедуру очистки оборудования.

Анализ. Во время работы необходимо обращать внимание на состояние пробы, температуру, при которой хранятся пробы, адекватную очистку пробы, правильную градуировку в определенной последовательности, методику исследования, регистрацию наблюдений.

После анализа. После окончания практической работы следует приступить к расчету результатов, обращая внимание на явные ошибки. Пробы следует хранить до окончания составления удовлетворительного отчета. Участок лаборатории, а также оборудование следует дезинфицировать, тщательно очистить и привести в порядок.

Вывод из вышеизложенного: на каждой стадии работы следует проявлять максимум старания.

3.1. Квалификация оборудования

Первое требование, относящееся к любому оборудованию (будь то мерная колба, сушильный шкаф или атомно-абсорбционный спектрофотометр), состоит в том, что оборудование должно «соответствовать заданной цели». Правила GLP и Международные стандарты, такие как ISO 9001-2015, ISO/IEC 17025-2019, требуют, чтобы оборудование было пригодным для соответствующего применения.

Квалификация (валидация) оборудования представляет собой формальный процесс, целью которого является документальное подтверждение того, что инструмент «соответствует заданной цели», поддерживается в рабочем состоянии, откалиброван и пригоден для применения [8].

Процесс квалификации включает 4 этапа: квалификация проекта, квалификация монтажа, квалификация функционирования, квалификация в эксплуатации.

Квалификация проекта – этап планирования, предшествующий покупке нового инструмента или выбора инструмента из числа имеющихся в наличии для выполнения конкретного задания.

Квалификация монтажа требуется, в первую очередь, при покупке нового оборудования. На этой стадии выполняется проверка с целью подтверждения того, что полученный инструмент соответствует спецификации и правильно установлен в выбранном месте в соответствующем лабораторном окружении.

Квалификация функционирования – подтверждение того, что инструмент функционирует в соответствии с предъявляемыми требованиями в выбранном лабораторном окружении.

Квалификация в эксплуатации служит для демонстрации правильного функционирования аппаратуры в целом.

Этапы 1 и 2 проводятся однократно, этап 3 осуществляется регулярно, подтверждение непрерывной работы оборудования (этап 4) получают по результатам ежедневных проверок работы методами градуировки, контроля стабильности и аналитического контроля качества.

Проверка оборудования зависит от ряда факторов: «критичность» рабочих параметров инструмента; степень нагрузки на инструмент; особенности методов; окружающая среда; рекомендации производителя.

3.2. Утилизация отходов

Важным аспектом надлежащей лабораторной практики является ответственная утилизация отходов химических реактивов, проб и расходных материалов. Существуют чрезвычайно строгие нормативы, касающиеся отходов, сливаемых непосредственно в канализационную сеть.

Хранилища, такие как холодильники, морозильные камеры и лабораторные шкафы, необходимо регулярно проверять и избавляться от накопившихся в них ненужных предметов. Реактивы и стандарты с истекшими сроками годности, пробы, необходимость хранения которых отпала, следует ликвидировать в соответствии с правилами. Записи, содержащие информацию о том, что и когда, каким образом ликвидировано, должны содержаться в идеальном порядке.

Утилизация лабораторных отходов может включать в себя различные этапы и процедуры, в зависимости от типа перерабатываемых веществ.

В зависимости от специфики работы той или иной лаборатории, это может быть переработка ТБО (твердых биологических отходов) или отходов с низким потенциалом опасности, не требующая сложных манипуляций и подразумевающая организацию сбора, правильного хранения и сжигания как наиболее простого и доступного метода утилизации, или же работа с потенциально опасными веществами, требующими предварительного обезвреживания и соблюдения множества норм и предписаний.

Большинство лабораторных химикалий являются отходами класса опасности от 1 (ртутьсодержащие) до 4 (широкий диапазон токсичных и менее опасных веществ). Попадание данных веществ в сток не разрешается, поскольку они делают воду небезопасной для использования в быту и для питья. При заражении питьевой воды лабораторными химикалиями наблюдаются характерные сильные отравления. Не стоит забывать и о том, что некоторые реактивы являются пожаро- и взрывоопасными.

Методы утилизации лабораторных отходов:

- термическая обработка;
- регенерация для вторичного использования;
- утилизация на полигоне.

3.3. Обработка данных. Основы статистики

Описание статистических характеристик, используемых для получения итоговых наборов данных, легло в основу многих мероприятий, обеспечивающих качество данных. Невозможно проводить эффективную валидацию метода, оценивать неопределенность измерений, строить и анализировать контрольные карты или оценивать результаты проверки компетентности без знания основ статистики [6].

При выполнении химического анализа важно проводить измерения малого количества проб, выбранных из намного большего количества потенциальных проб. Таким образом, полученные данные представляют выборку из намного большей совокупности данных [1].

На рисунке 8 представлена частотная диаграмма (гистограмма) данных. Столбцы вдоль горизонтальной оси представляют диапазон результатов, а по вертикальной оси откладывают частоты, с которыми результаты появляются в каждом диапазоне (столбце).

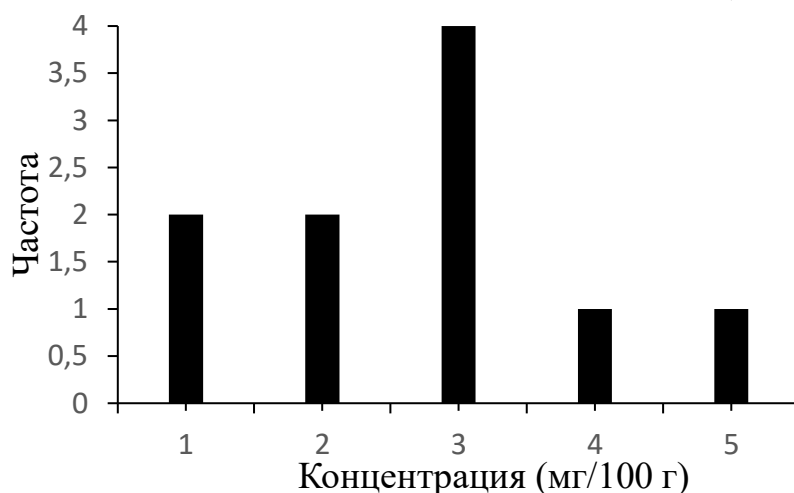


Рис. 8. Частотная диаграмма (гистограмма) данных: 1 – 267,5 мг / 100 г; 2 – 268,5 мг / 100 г; 3 – 269,5 мг / 100 г; 4 – 270,5 мг / 100 г; 5 – 271,5 мг / 100 г

Распределение, представленное на рисунке 9, называют «нормальным распределением» [8]. Нормальное распределение описывает обычную картину распределения результатов измерений. Этот тип распределения данных называют также *распределением Гаусса*. Большинство результатов измерений, многократно повторенных, укладываются в распределение Гаусса. При нормальном распределении большинство результатов группируется около центрального значения, количество результатов убывает с удалением от центра. Распределение существует в бесконечном интервале, и значения могут

оказаться на весьма большом расстоянии от центра, хотя вероятность этого очень мала [1].

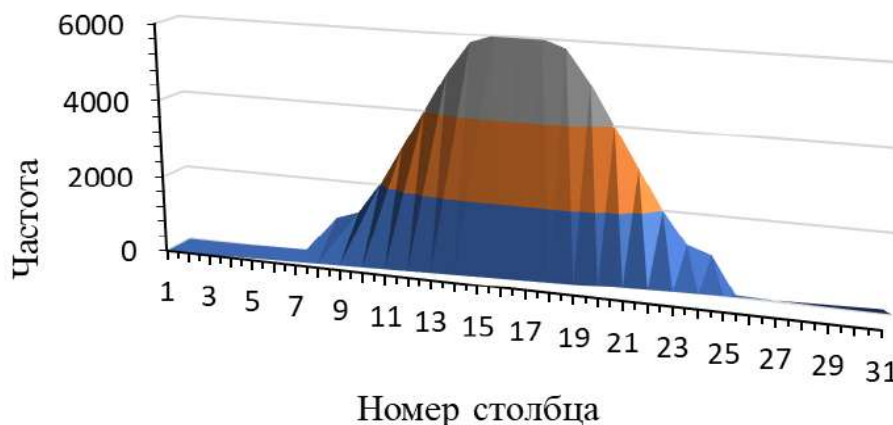


Рис. 9. Иллюстрация нормального распределения данных

Совокупность данных с нормальным распределением можно охарактеризовать двумя параметрами. Центр распределения единиц совокупности характеризует параметр μ , а разброс значения – параметр σ . Параметр μ называют *средним генеральной совокупности*, а σ – *стандартным отклонением генеральной совокупности*.

При нормальном распределении данных 68,3 % значений попадают в интервал ± 1 стандартное отклонение от среднего, а 95,4 % значений находятся в интервале ± 2 стандартных отклонения от среднего [8]. Кроме того, 99,7 % значений попадают в интервал ± 3 стандартных отклонения от среднего. Таким образом, почти все значения при нормальном распределении попадают в интервал ± 3 стандартных отклонения от среднего.

К выборке прибегают для оценки характеристик генеральной совокупности, таких как среднее и стандартное отклонение.

Среднее арифметическое выборки, \bar{x} , включающей n экспериментальных точек, определяют по формуле [1]

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}.$$

Если выборка является случайной, то \bar{x} является наилучшей оценкой среднего генеральной совокупности μ :

$$\mu = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N},$$

где N – количество экспериментальных точек в генеральной совокупности.

Дисперсия генеральной совокупности σ^2 представляет собой среднеквадратичное отклонение каждого значения от среднего генеральной совокупности [1]:

$$\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \mu)^2}{N}.$$

Дисперсия выборки s^2 равняется

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}.$$

Стандартное отклонение представляет собой квадратный корень из дисперсии. Стандартное отклонение совокупности рассчитывают по формуле [6]

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \mu)^2}{N}},$$

в то время как стандартное отклонение выборки рассчитывают по формуле

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}.$$

Стандартное отклонение выборки позволяет оценить стандартное отклонение совокупности σ . Величину $(n - 1)$ часто называют *числом степеней свободы*, которое в статистических таблицах часто обозначают буквой ν . По этой величине делают вывод о надежности статистических оценок, таких как величина стандартного отклонения. Число степеней свободы – это число экспериментальных точек (n) за вычетом числа параметров уже использованных для оценки данных. В случае стандартного отклонения выборки, например, $\nu = n - 1$, поскольку среднее значение, которым воспользовались при вычислении s , уже было рассчитано из тех же данных [1, 8].

Зачастую пользуются относительными оценками разброса данных, особенно в случаях, когда, например, разброс результатов возрастает при повышении концентрации аналита. Относительное стандартное отклонение RSD является мерой разброса данных по сравнению со средней величиной по массиву данных [8]:

$$RSD = \frac{s}{\bar{x}}.$$

Относительное стандартное отклонение известно также как коэффициент вариации CV . Величину RSD часто выражают в процентах:

$$\%RSD = \%CV = 100 \cdot \frac{s}{\bar{x}}.$$

Стандартное отклонение среднего $s(\bar{x})$ представляет собой оценку дисперсии средних величин [1]:

$$s(\bar{x}) = \frac{s}{\sqrt{n}},$$

где s – стандартное отклонение выборки; n – количество экспериментальных точек в выборке.

Доверительный интервал обозначает интервал значений, в который с определенным уровнем достоверности попадает истинное среднее. Его рассчитывают путем умножения стандартного отклонения среднего на соответствующее значение $t_{(v, a)}$ [1]:

$$\bar{x} = t_{(v, a)} \frac{s}{\sqrt{n}},$$

где $t_{(v, a)}$ представляет собой t -критерий Стьюдента, взятый из статистических таблиц (таблица значений t -критерий Стьюдента дана в Приложении).

Соответствующая величина t зависит от $(n - 1)$, т. е. от количества степеней свободы и требуемого уровня достоверности. Во многих статистических таблицах уровень достоверности представлен через a – вероятность попадания величины за пределы указанного интервала. Уровень достоверности, выраженный в процентах, равняется $100 \cdot (1 - a)$. Например, для 95 %-ной достоверности a равняется 0,05. Кроме того, используется понятие «уровень значимости». Это величина a , выраженная в процентах: 95 %-ный уровень достоверности соответствует 5 %-ному уровню значимости. Если мы знаем доверительный интервал, то можем сказать: «Доля случаев совпадения наблюдаемого среднего с истинным средним в границах указанного интервала равняется $(1 - a)$ ». Точно так же доля случаев выпадения среднего за границы указанного интервала при аналогичных экспериментах равняется a .

3.4. Контрольные карты

Одним из самых полезных способов обработки данных является построение *контрольной карты*. Пользователь может установить контрольные пределы: предел предупреждения и предел действия на карте как «тревожные звонки» – признак того, что система выходит из-под контроля [8].

Контрольная карта представляет собой график, на который наносятся значения измеренных величин во временной последовательности, например, результаты последовательных измерений контрольного образца. По полученным результатам измерений строим график, по которому легко отслеживаются естественные флуктуации значений измеряемой величины [5].

Карта Шухарта – простейший тип контрольной карты. Обычно ими пользуются для ежедневного мониторинга вариаций аналитического процесса. При этом определяют вариации результатов измерений образца для контроля качества (ОК) или стандарта. Значение измеряемой величины откладывают по оси y , а по оси x откладывают время проведения или номер последовательного измерения [7].

Построение карты Шухарта начинают с того, что наносят на график результаты ежедневных измерений ОК и отслеживают нежелательные комбинации результатов, – например, смещение результатов за границы пределов предупреждения и действий.

При использовании контрольных карт следует предпринимать меры каждый раз при выпадении точек за предел действий и быть внимательным, когда точки выпадают за предел предупреждения.

Еще три ситуации обычно указывают на проблемы с измерительной системой:

- 1) три последовательных точки выпадают за предел предупреждения, но не выходят за предел действия;
- 2) две последовательных точки выпадают за предел предупреждения, но не входят за предел действия по одну сторону от линии среднего;
- 3) десять последовательных точек по одну сторону от линии среднего.

Это базовые правила Шухарта. В ISO 7870-2-2015, а также в ГОСТ Р ИСО 7870-2-2015 представлены дополнительные правила идентификации аномальных комбинаций данных [14].

Карты скользящего среднего. Одним из недостатков карт Шухарта является то, что постепенные или ступенчатые изменения не всегда легко отличить от естественных вариаций, присущих методу. Несколько другая карта, называемая *картой скользящего среднего*, облегчает эту задачу путем усреднения естественных вариаций перед нанесением на график, так что очевидными оказываются только значительные изменения. Усреднение проводят, как правило, по четырем последовательным величинам [4, 5].

На рисунке 10 одинаковые данные с нежелательным ступенчатым изменением нанесены на карту Шухарта, на рисунке 11 – на карту скользящего среднего ($n = 4$).

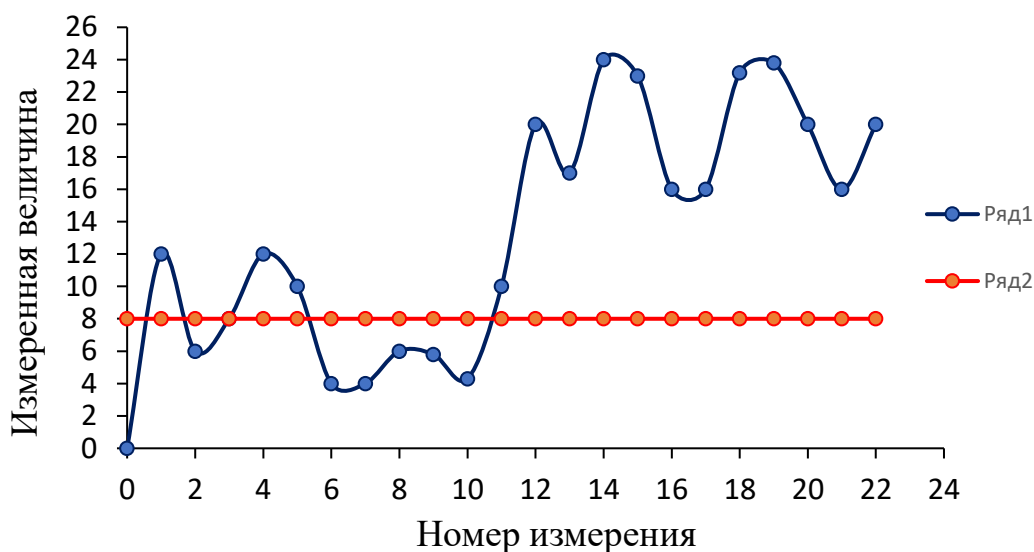


Рис. 10. Данные, представленные на карте Шухарта:
1 – номер измерения; 2 – целевое значение

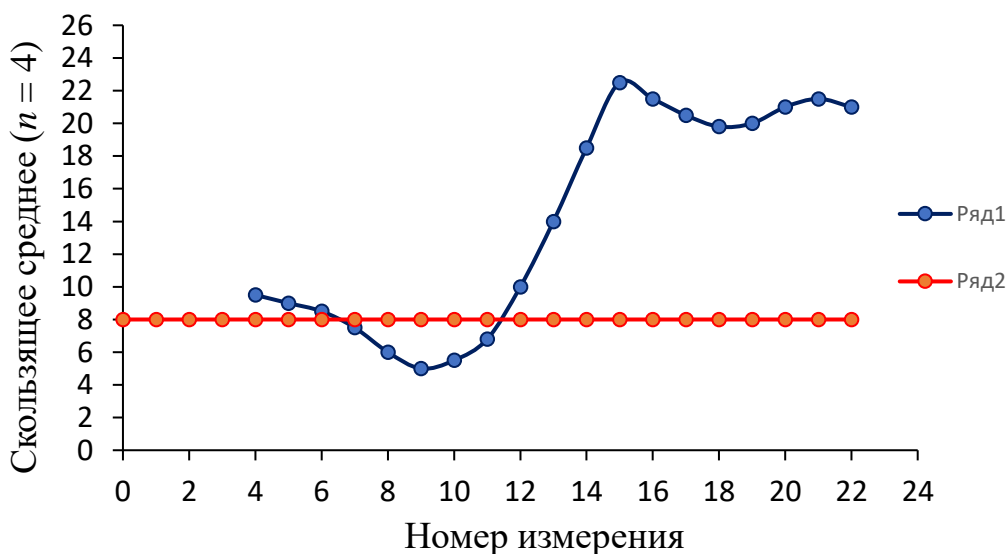


Рис. 11. Данные, представленные на карте скользящего среднего ($n = 4$):
1 – номер измерения; 2 – целевое значение

Сравните две карты и заметьте, что в случае рисунка 11 ступенчатое изменение намного заметнее по сравнению с вариациями фона. В случае рисунка 10 ступенчатое изменение не заметно до измерений номер 12 и 13, а в случае рисунка 11 заметно уже с номера 10. Число n может варьироваться по желанию пользователя.

Карты кумулятивных сумм (*CUSUM*). Поскольку данный вид карты использует все данные, карта *CUSUM* представляет собой лучший способ обнаружения небольших изменений среднего. На карту наносят промежуточные суммы и соответствующие им номера последовательных измерений (*CUSUM* – сокращение от *cumulative sum*, кумулятивная сумма).

Ступенчатое изменение измеряемого параметра на графике *CUSUM* выглядит как внезапное изменение градиента (рис. 12, 13).

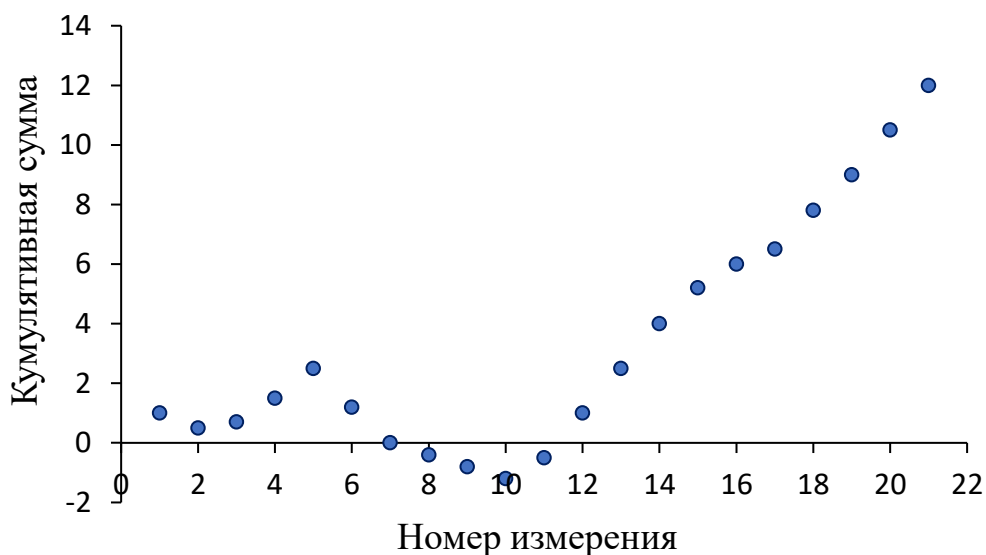


Рис. 12. Карта *CUSUM*, представляющая ступенчатое изменение

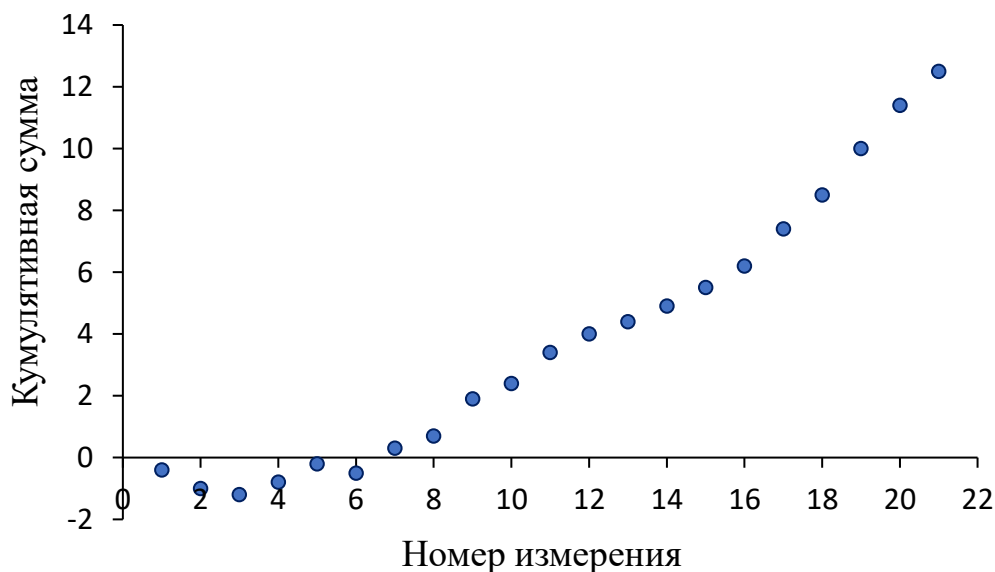


Рис. 13. Карта *CUSUM*, представляющая постепенное смещение параметров

Обычные линии предупреждения и рабочие пределы не годятся при интерпретации данных *CUSUM* для вывода о том, находится ли система «под контролем». Вместо пределов пользуются так называемой «V-маской». Обычно ее изготавливают из прозрачного материала и накладывают на карту *CUSUM* [5].

Данные карты *CUSUM* анализируют наложением маски на график данных, при этом левый конец отрезка d должен совпадать с каждой экспериментальной точкой на графике поочередно. Отрезок d всегда расположен параллельно оси x . Если все предыдущие данные не выпадают за пределы линии маски, то система находится под контролем.

Цель контроля – быстрая идентификация момента выхода системы из контроля (т. е. существенного отклонения результатов измерений от целевого значения) с максимальным ограничением количества «ложных тревог». Практически возможно изготовить маску, изменение которой позволит контролировать данные с той же статистической вероятностью, что и традиционные пределы действия и предупреждения на карте Шухарта.

Карта размаха. Картой размахов можно воспользоваться для мониторинга прецизионности результатов [5].

Прецизионность – степень близости между независимыми результатами наблюдений, полученными при определенных принятых условиях [4].

Каждый раз при анализе ОК следует проводить параллельные измерения. Для каждой группы параллельных измерений рассчитывают размах (т. е. разность между максимальным и минимальным значением). Затем величины размахов последовательно наносят на карту, как показано на рисунке 14. Как и на карте Шухарта, на карте размахов можно обозначить контрольные пределы.

На рисунке 14 приведена карта размахов с обозначенными верхним и нижним пределами. В данном примере каждая партия рабочих проб содержала 4 параллельных пробы ОК. Размах рассчитывали для каждого набора данных по четырем результатам анализа ОК, рассчитанные величины последовательно нанесли на график. Средняя величина размаха составила 2,7. Поскольку $n = 4$, нижний контрольный предел установлен на нуле, а верхний предел действия установлен на величине 6,1.

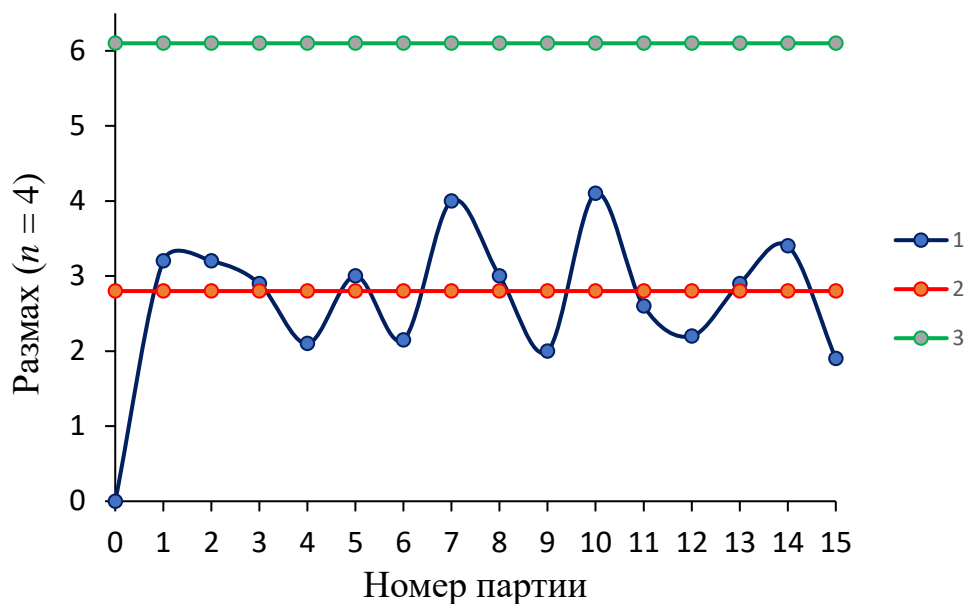


Рис. 14. Карта размахов с обозначенными верхним и нижним пределами:
1 – партия проб; 2 – средний предел; 3 – верхний предел

Подведя итог вышеизложенному, можно сделать вывод, что карту Шухарта используют для мониторинга вариаций отдельных результатов за длительный период времени в сравнении с целевым значением. Карты Шухарта полезны для идентификации появления систематической погрешности в измерительной системе. Неслучайные комбинации значений, такие как «дрейф» и «скачок», указывают на наличие систематической погрешности. Карта размахов применяется для контроля прецизионности измерительной системы, независимо от наличия систематической погрешности. Данные на обоих типах карт лучше всего оценивать по установленным контрольным пределам [4, 5].

3.5. Неопределенность измерений

Факторов, вызывающих расхождение между истинной и измеряемой величиной, множество. Основные причины расхождений связаны со следующими факторами: несовершенство измерительной аппаратуры; несовершенство методики измерения; влияние оператора.

Для уверенного использования результатов химических измерений необходим некоторый параметр, принятый как индикация качества. Подобный индикатор должен обладать такими характеристиками, как универсальность; непротиворечивость; количественное выражение; четкость и однозначность.

Индикатором, соответствующим этим требованиям, является *неопределенность измерения* [8].

Неопределенность представляет собой параметр, характеризующий интервал значений, в который, как можно ожидать, попадает результат количественного измерения. Мы не можем с уверенностью утверждать, что численное значение, полученное нами в результате конечного измерения, является *истинной величиной*. Мы можем увеличить достоверность результата, признав его оценочным, поскольку это более мягкое утверждение. Потенциальный пользователь реально заинтересован в получении истинного значения количественно измеряемой величины, однако истинное значение является величиной гипотетической, поскольку измерить его невозможно. Расчет неопределенности измерения сводится к определению границ данного интервала.

Неопределенность и *погрешность* – два совершенно разных понятия, их не следует смешивать.

Погрешность – это разность между результатом отдельного измерения и истинным значением количественно определяемой величины. Поскольку *истинное значение* величины точно неизвестно, из представленного выше определения следует, что погрешность также невозможно определить точно [6].

Погрешности делятся на *случайные* и *систематические*.

Случайная погрешность появляется вследствие случайных вариаций и вызывает непредсказуемые колебания результатов. Такие явления как электрический шум и колебания температуры вносят вклад в погрешность такого типа. Случайная погрешность является причиной непредсказуемого колебания результатов последовательных измерений. Поскольку суммарная случайная погрешность по результатам большого количества измерений равняется нулю, ее можно уменьшить путем проведения повторных измерений.

Систематическая погрешность приводит к тому, что результаты постоянно оказываются больше (или меньше), чем ожидается. В отличие от случайной, систематическая погрешность остается постоянной, или же меняется предсказуемым образом от одной серии измерений к другой. Кроме того, погрешность данного типа отличается от случайной погрешности тем, что ее нельзя уменьшить путем проведения множественных измерений. Систематическая погрешность поддается корректировке, если она обнаружена, однако коррек-

тировка не будет точной из-за неизбежной неопределенности значения систематической погрешности.

Например, объем пипетки согласно сертификату составляет 25 мл. Однако из-за особенностей производственного процесса реальный объем жидкости из конкретной пипетки, заполненной до калибровочной отметки (без учета случайных погрешностей), составил 25,02 мл. Это укладывается в пределы заданного допуска для пипеток класса А объемом 25 мл ($\pm 0,03$ мл согласно BSI BS EN ISO 648-2008 Laboratory glassware). Это систематическая погрешность, поскольку объем жидкости из пипетки всегда будет на 0,02 мл больше паспортного объема. Кроме того, каждый раз при использовании пипетки точное положение мениска по отношению к калибровочной отметке будет изменяться. Это случайная погрешность, поскольку положение мениска изменяется непредсказуемым образом.

В каждом измерительном процессе может появиться по несколько источников погрешностей обоих типов, поэтому погрешность для описания качественного результата измерения непригодна. С другой стороны, неопределенность измерения объединяет в единый интервал эффект от всех факторов, которые могут повлиять на результат измерения.

Прецизионность, смещение, точность

Прецизионность представляет собой степень близости друг к другу результатов независимых измерений, проведенных в установленных условиях. Прецизионность показывает, насколько велики колебания ожидаемых результатов повторных измерений. Прецизионность набора результатов измерений зависит от амплитуды колебаний случайных погрешностей, влияющих на процесс измерения [8].

Смещение представляет собой разность между средним значением, вычисленным по результатам большого количества измерений, и принятым эталонным значением для исследуемого материала. Величина смещения зависит от численного значения и направленности систематических погрешностей. Смещение – мера «правильности».

Точность – степень близости результата измерений к истинному значению измеряемой величины. Точность – характеристика результата *единичного* измерения. Она показывает, насколько близок результат единичного измерения к истинному значению, и таким образом объединяет эффекты прецизионности и смещения.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Составьте список всего, что вам нужно учесть, приступая к работе с пробами.
2. Как вы понимаете термин «надлежащая лабораторная практика»?
3. Сколько этапов включает квалификация оборудования? Какие это этапы?
4. От каких факторов зависит частота проверки оборудования?
5. Что такое класс чистоты?
6. Зачем осуществляется маркировка лабораторной посуды?
7. Приведите около десяти примеров использования этикеток в лаборатории.
8. Поясните небольшое различие между заданиями: в мерную колбу поместите 10 мл этанола и (1) добавьте 200 мл воды или (2) разбавьте водой до объема 200 мл.
9. Перед вами три указания по взятию навески:
 - а) возьмите навеску – около 1 г хлорида калия;
 - б) тщательно отвесьте около 1 г хлорида калия;
 - в) возьмите точную навеску – 1 г хлорида калия.
- Определите, какому из трех вышеописанных требований удовлетворяют результаты измерения массы: 0,9984 г; 1,1089 г; 1 г; 0,9000 г?
10. На каком из рисунков 9, 10 или 11 представлено распределение Гаусса?
11. Чем различаются понятия «стандартное отклонение» и «стандартное отклонение среднего»?
12. В чем отличие карты Шухарта от карты размахов?
13. Что такое «дисперсия»?
14. Какие контрольные карты вы знаете?
15. Расскажите о карте кумулятивных сумм (*CUSUM*).
16. В чем заключается неопределенность измерения?
17. В чем отличие случайной погрешности от систематической?
18. Какими характеристиками должен обладать «индикатор качества»?
19. В чем различие понятий «прецизионность» и «смещение»?
20. Дайте определение понятиям «повторяемость» и «воспроизводимость» результатов.

21. Навеску препарата массой 1,5550 г растворили в мерной колбе объемом 100 см³. Из 50 см³ этого раствора осадили магний в виде MgNH_4PO_4 и прокалили осадок до $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, масса которого оказалась равной 0,1000 г. Рассчитайте массовую долю магния в анализируемом препарате.

22. Вычислите объем оксида углерода (IV) (н. у.) и массу оксида кальция, которые можно получить при полном разложении 120 г известняка (карбоната кальция), содержащего 25 % примесей песка. $\text{Ar}(\text{Ca}) = 40$, $\text{Ar}(\text{C}) = 12$.

Глава 4. АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ОБЪЕКТА

Аналитический контроль (объекта): определение химического состава и в отдельных случаях структуры и свойств вещества и материала объекта аналитического контроля с последующим оценением соответствия объекта установленным требованиям при их наличии [15].

4.1. Анализ газовых сред

Важнейшими объектами, относящими к категории газовых сред, являются атмосферный воздух и воздух жилых и производственных помещений (воздух рабочей зоны). В последние годы к этому списку относят еще и воздух, вдыхаемый человеком.

К числу других газовых объектов относят чистые газы и стандартные газовые смеси, газообразные технологические среды, выхлопные газы двигателей внутреннего сгорания, природные горючие и попутные нефтяные газы.

Атмосферный воздух. Воздух является основным жизненно важным объектом окружающей среды, и контроль степени его загрязненности относится к одной из приоритетных задач химического анализа. Важной особенностью воздуха как объекта анализа являются самые высокие по сравнению с другими объектами окружающей среды требования к пределам обнаружения аналитов. Это является следствием более низких (в среднем на три порядка) ПДК для воздуха, чем для воды, почвы и пищевых продуктов, поскольку вредные вещества, находящиеся в воздухе, которым дышит человек, поступают в его организм непрерывно, в то время как вода и пищевые продукты употребляются периодически.

Если исключить сферу научных исследований, то анализ воздуха проводится, как правило, с целью обеспечения его экологической, санитарно-гигиенической и пожарной безопасности.

Атмосферные загрязнители по классификации вредных веществ по степени токсичности и опасности относятся к четырем классам опасности [11]:

1-й класс – чрезвычайно опасные (бенз(а)пирен, свинец и его соединения);

2-й класс – высокоопасные (NO_2 , H_2S , HNO_3);

3-й класс – умеренно опасные (пыль неорганическая, сажа, SO₂);

4-й класс – малоопасные (бензин, СО).

Оценка качества атмосферного воздуха основана на сравнении фактически измеренной концентрации с ПДК.

Воздух представляет собой сложную многокомпонентную газовую смесь, в которой наряду с постоянными компонентами, так называемыми «постоянными газами», концентрация которых у земной поверхности остается практически неизменной, присутствуют микропримеси геогенного, биогенного и антропогенного происхождения (таблица 4).

Таблица 4

**Химический состав чистого сухого атмосферного воздуха
у земной поверхности**

Вещество	об. %	Вещество	об. %
Азот	78,09	Криптон	$1,1 \cdot 10^{-4}$
Кислород	20,95	Водород	$5,0 \cdot 10^{-5}$
Аргон	0,932	Оксид азота (I)	$5,0 \cdot 10^{-5}$
Диоксид углерода	0,03	Ксенон	$8,0 \cdot 10^{-6}$
Неон	$1,8 \cdot 10^{-3}$	Озон	$2,0 \cdot 10^{-6}$
Гелий	$4,6 \cdot 10^{-4}$	Радон	$6,0 \cdot 10^{-7}$
Метан	$1,6 \cdot 10^{-4}$		

Примесями атмосферного воздуха природного происхождения, образующимися в результате химических и биологических процессов, являются такие газообразные вещества, как аммиак, оксиды азота, метан, сероводород и др. Гниение органических веществ способствует поступлению в воздух сероводорода, аммиака. В результате брожения углеродистых веществ выделяется метан. Оксиды азота в небольших количествах образуются во время грозы при взаимодействии азота с кислородом [11].

Пылевые частицы от промышленных и природных источников также оказываются весьма существенным компонентом воздуха, хотя обычно они присутствуют в относительно небольших количествах. Природными источниками пыли являются действующие вулканы, ветровая эрозия почв, биологические процессы (пыльца растений), лесные пожары, выносы с поверхностей морей и океанов, а также космическая пыль.

В воздухе содержатся также микроорганизмы (бактерии, вирусы, плесневые грибки и др.). Патогенные микроорганизмы среди них встречаются редко и в ничтожных количествах.

Все другие соединения, изменяющие естественный состав атмосферы, попадающие в воздух из различных источников (в основном антропогенного происхождения), классифицируются как загрязнители [11].

Источником микропримесей геогенного происхождения являются газовые и пылевидные выбросы вулканов, постоянное газовыделение из разломов земной коры и болот. Биогенные микропримеси представляют собой летучие органические вещества, которые выделяются в атмосферу растениями, их концентрация максимальна над лесными массивами. Наконец, основными источниками антропогенного загрязнения воздуха являются выхлопные газы двигателей внутреннего сгорания, прежде всего автотранспорта, и газовые выбросы различных производств (электростанций, котельных, предприятий химической нефтехимической, металлургической и целлюлозно-бумажной промышленности, заводов по утилизации мусора).

В зависимости от источника и механизма образования различают первичные и вторичные загрязнители воздуха. Первичные представляют собой химические вещества, попадающие непосредственно в воздух из стационарных или подвижных источников. Вторичные образуются в результате взаимодействия в атмосфере первичных загрязнителей между собой и с присутствующими в воздухе веществами (кислородом, озоном, аммиаком, водой) под действием ультрафиолетового излучения. Часто вторичные загрязнители, например, вещества группы пероксиацетилнитратов (ПАН), гораздо токсичнее первичных загрязнителей воздуха. Большая часть присутствующих в воздухе твердых частиц и аэрозолей является вторичными загрязнителями.

Для сохранения чистоты атмосферы необходим тщательный и действенный контроль степени загрязнения воздуха. Степень загрязнения атмосферного воздуха сильно колеблется во времени и пространстве и определяется следующими факторами [11]:

- особенностями источников эмиссии загрязнителей (тип источника, природа и свойства загрязняющих воздух веществ, объем выброса);

– влиянием метеорологических и топографических факторов (направление и скорость ветра, температурные инверсии, атмосферное давление, влажность воздуха, рельеф местности и расстояние до источника загрязнения).

В настоящее время в Российской Федерации согласно гигиеническим нормативам регламентируется содержание около 2000 веществ в атмосферном воздухе населенных мест и более 3000 веществ в воздухе рабочей зоны. При анализе воздуха рабочей зоны на ряде производств, например в угольных шахтах, наряду с контролем за содержанием токсичным примесей, таких как угарный газ СО, необходимо постоянно определять содержание взрывоопасных веществ: метана и водорода.

Чистые газы и стандартные газовые смеси. Понятие «чистый» применительно к любому газообразному веществу, используемому в той или иной сфере человеческой деятельности. При этом существует несколько градаций чистоты газов (в порядке ее увеличения): «технический(-ая)», «чистый(-ая)», «высокой чистоты», «особой чистоты». Как правило, «чистые» газы содержат не менее 99,99 об. % основного компонента, газы «высокой чистоты» – не менее 99,998 об. % основного компонента.

«Чистые» газы находят широкое применение в различных отраслях промышленности (радиоэлектронная, химическая промышленность, машиностроение, атомная энергетика).

Газообразные технологические среды. Состав газовых сред, применяемых в различных технологических процессах или являющихся их продуктами, специфичен для каждого вида производства: от привычных газообразных веществ, таких как водород, азот и аммиак, определяемых при синтезе последнего, до гексафторида урана UF₆, определяемого в процессе обогащения изотопов урана.

Воздух, выдыхаемый человеком. Выдыхаемый воздух отличается от атмосферного пониженным содержанием кислорода (15–17 об. %) и повышенным содержанием углекислого газа (2–3 %).

Основные проблемы при анализе выдыхаемого воздуха связаны с тем, что парциальное давление водяного пара в нем больше давления насыщенного пара воды при комнатной температуре, и отбор проб выдыхаемого воздуха при этой температуре неизбежно сопровождается конденсацией воды, что способствует распределению микрокомпонентов между газовой фазой и конденсированной влагой.

Выхлопные газы двигателей внутреннего сгорания. Выхлопные газы являются основным источником поступления в атмосферный воздух оксидов СО (80 %) и NO₂ (50 %). Кроме того, выхлопные газы содержат целый ряд еще более токсичных веществ, в частности бенз(а)пирен, являющихся продуктами неполного сгорания углеводородного топлива. Наряду с указанными веществами при химическом контроле состава выхлопных газов определяют диоксид углерода и кислород, а также сумму углеводородов.

Природные горючие и попутные нефтяные газы. Состав этих газообразных объектов (таблица 5) зависит от месторождения и может меняться в широких диапазонах.

Таблица 5

Химический состав природных и попутных нефтяных газов

Компонент	Содержание, об. %	
	Природные горючие газы	Попутные нефтяные газы
Метан	75–98	30–70
Этан	0,5–5,0	5–22
Пропан	0,01–2,0	3–25
Бутан	< 1,0	0,2–21
Пентан и более тяжелые углеводороды	< 0,7	0,1–22
Диоксид углерода	< 0,5	0,1–1
Сероводород	< 10	< 3
Гелий	0,01–2,0	< 0,2
Азот и инертные газы	1–15	8–15

Основные схемы анализа газовых сред

Существует три общие схемы анализа газовых сред:

1) схема лабораторного анализа *offline*, включающая предварительный пробоотбор анализируемой среды, который в случае анализа газовых сред чаще всего совмещен с концентрированием аналитов, последующую доставку отобранной пробы в лабораторию и выполнение анализа на лабораторных приборах;

2) схема анализа *online* или *in-situ* с помощью газоанализаторов непрерывного или периодического действия;

3) экспресс-анализ *on-site*, осуществляемый, как правило, с помощью индикаторных трубок, функционирующих в режиме активного или пассивного пробоотбора.

Лабораторный анализ характеризуется минимальными пределами обнаружения аналитов, универсальностью и самой высокой точностью измерительных процедур, которая гарантирует высокую точность анализа в целом.

Недостатками лабораторного анализа являются относительно большая продолжительность и дискретность, что делает его неприемлемым для контроля за быстро протекающими процессами, например он не эффективен для определения содержания взрывоопасных и высокотоксичных веществ в воздухе производственных помещений. Для этой цели предпочтителен автоматизированный анализ *online* или *in-situ* с использованием *газоанализаторов* – приборов, функционирующих без участия (или при минимальном участии) человека, которые непрерывно (или периодически) измеряют концентрации целевых компонентов в газовой смеси.

Газоанализаторы, как правило, измеряют концентрацию одного или максимум двух – трех аналитов либо суммарную концентрацию однотипных аналитов.

Особую группу газоанализаторов составляет *газосигнализаторы* – приборы, реагирующие определенным (звуковым, световым) сигналом на достижение заранее установленного значения концентрации аналита (или суммы концентраций аналитов). Газосигнализаторы не предназначены для количественной оценки фактической концентрации до и после срабатывания сигнализатора. Газосигнализаторы, как правило, ограничены по чувствительности значением, сопоставимым с ПДК. Их основное назначение – оперативное реагирование на изменение концентрации аналитов, которые представляют непосредственную угрозу работающему персоналу, например способны вызвать взрыв или отравление организма человека.

Для экспрессного определения аналитов *on-site* обычно используют *индикаторные трубки*, которые представляют собой стеклянные трубки, заполненные твердыми носителями, обработанными специальными реагентами. Преимуществом индикаторных трубок является простота, универсальность и высокое быстроедействие при определении большого числа аналитов, по крайней мере, на уровне их ПДК в воздухе рабочей зоны.

Обследование предприятий ведущих отраслей промышленности показало, что более половины из них пользуются для контроля воздушной производственной среды индикаторными трубками. Зару-

бежный опыт также свидетельствует о широком использовании индикаторных трубок на промышленных предприятиях для санитарного контроля воздушной среды [11].

Индикаторная трубка представляет собой герметичную стеклянную трубку, заполненную твердым носителем, обработанным активным реагентом. В качестве носителей реактивов применяют различные порошкообразные материалы: силикагель, оксид алюминия, фарфор, стекло, хроматографические носители (динохром, полихром, силохром) и др. Структура и природа носителя оказывают существенное влияние на свойства индикаторного порошка.

Непосредственно перед использованием трубки вскрывают путем отламывания кончиков или другим путем и пропускают через них пробу воздуха. Концентрацию вредного вещества определяют по изменению интенсивности окраски (колориметрические индикаторные трубки) или длины окрашенного индикаторного порошка (линейно-колористические индикаторные трубки) [11].

Особое внимание при разработке и изготовлении индикаторных трубок уделяют их избирательности, т. е. возможности определять анализируемое вещество в присутствии сопутствующих примесей. Эту задачу решают, применяя фильтрующие трубки с соответствующим наполнителем для улавливания мешающих анализу примесей; их помещают перед индикаторной трубкой.

При использовании индикаторных трубок на результаты измерений могут оказывать влияние колебания температуры анализируемого воздуха. Это связано с тем, что изменение температуры влияет на объем отбираемого воздуха, степень поглощения анализируемых веществ и в некоторых случаях – на скорость реакции. Суммарное влияние всех этих факторов может привести к изменению длины окрашенного слоя. Для повышения точности измерений применяют таблицы температурных поправок, или поправочные коэффициенты [11].

Автоматический анализ газовых сред online или in-situ

Автоматический анализ газовых сред применяется для мониторинга загрязнений атмосферного воздуха приоритетными загрязнителями (SO_2 , NO , NO_2 , O_3 , CO , углеводородами), контроля за содержанием вредных веществ первого и второго класса опасности (ПДК менее 0,1 и 0,1–1,0 мг / м³ соответственно) и взрывоопасных веществ в воздухе рабочей зоны, т. е. в тех случаях, когда необходима оперативная информация о неожиданных изменениях состава контролируемых сред.

Газоанализаторы подразделяют на автоматические и полуавтоматические. Автоматические газоанализаторы работают непрерывно без участия обслуживающего персонала. В случае полуавтоматических газоанализаторов отбор проб осуществляет персонал, а пробоподготовку и выполнение аналитических измерений проводят автоматически (рисунок 15).

По способу установки газоанализаторы подразделяют на стационарные, подвижные (переносные, мобильные, устанавливаемые на транспортных средствах) и карманные (индивидуальные).

Газоанализаторы подразделяют на пять групп: *спектрометрические, электрохимические, ионизационные, магнитные и полупроводниковые* – в соответствии с лежащими в их основе методами функционирования.

К основным характеристикам газоанализаторов и сигнализаторов относят рабочий диапазон определяемых концентраций аналитов, погрешность и быстродействие. Большинство газоанализаторов не обладает высокой точностью, относительная погрешность определения аналитов находится в диапазоне от 10 до 25 %.

Газоанализаторы природоохранного и санитарно-гигиенического назначения должны обеспечивать определение вредных веществ в концентрационном диапазоне от 0,5 до 5,0 ПДК. Сигнализаторы реагируют световым и (или) звуковыми сигналами на достижение в анализируемой среде определенных концентраций взрывоопасных веществ, обычно составляющих от 10 до 50 % их нижнего концентрационного предела взрываемости. Этот показатель зависит от природы аналита и для большинства веществ в воздухе находится в диапазоне от 1 до 20 об. %.

Газоанализаторы на принципах оптических методов

Фотоколориметрические газоанализаторы. Принцип действия этих газоанализаторов подобен принципу функционирования фото-



Рис. 15. Схема автоматического проточного газоанализатора

колориметров и основан на измерении степени поглощения электромагнитного излучения в видимой области продуктами взаимодействия аналитов с реагентами, находящимися в растворе или на поверхности твердого тела (ленты, таблетки или порошка). Соответственно различают жидкостные, ленточные, таблеточные и порошковые фотоколориметрические газоанализаторы.

Излучение от источника проходит через рабочую и сравнительную кюветы и поступает в соответствующие приемники излучения. Абсорбирующий аналиты раствор реагента с постоянной скоростью прокачивают через обе кюветы и расположенный между ними абсорбер, в котором навстречу барботируют анализируемый газ. Присутствующие в газе аналиты взаимодействуют с реагентом в растворе, вызывая изменение оптической плотности раствора в рабочей кювете, пропорциональное концентрации аналита.

Анализируемый газ пропускают через анализатор непрерывно, а абсорбирующий раствор подают либо непрерывно, либо периодически. В последнем случае происходит накопление аналитов в абсорбирующем растворе, что позволяет в зависимости от продолжительности накопления на несколько порядков снизить пределы их обнаружения. Газоанализаторы с периодической подачей раствора позволяют определять усредненные значения концентраций аналитов за определенные интервалы времени. В частности, при контроле воздуха производственных помещений они могут быть ориентированы на среднечасовую или среднесменную концентрацию аналитов в анализируемом воздухе.

В ленточных фотоколориметрических газоанализаторах (рис. 16) анализируемый газ непрерывно прокачивают через газовую камеру, через которую непрерывно или с заданной периодичностью протягивают сухую или мокрую ленту с нанесенным на нее реагентом. В результате взаимодействия реагента с аналитом на ленте образуется цветное пятно, интенсивность окраски которого пропорциональна концентрации компонента в анализируемом газе. Разность интенсивностей световых потоков, отраженных от окрашенных и неокрашенных участков ленты, выступает в качестве аналитического сигнала.

Принцип действия *таблеточных* и *порошковых* газоанализаторов аналогичен, но они, как правило, циклического действия. Для получения чистой поверхности перед каждым циклом измерения срезают верхний окрашенный слой таблетки или заменяют порцию порошка.

Достоинством фотоколориметрических газоанализаторов является высокая чувствительность, селективность определения и универсальность. Варьируя полосу пропускания светофильтра и используемый реагент, можно адаптировать подобные анализаторы для определения в газовых средах практически любых органических и неорганических соединений. Недостаток — относительно низкое быстродействие, связанное с конечной скоростью протекания химических реакций.

Фотоколориметрические газоанализаторы позволяют автоматически определять большинство загрязнителей атмосферного воздуха и воздуха рабочей зоны в диапазоне концентраций 10^{-1} – 10^4 мг / м³. Чаще всего их применяют для контроля за содержанием оксидов азота, O₂, Cl₂, CS₂, O₃, H₂S, NH₃, HF, фосгена и ряда других реакционноспособных органических соединений в воздухе рабочей зоны. При контроле загрязненности атмосферного воздуха городов широко используют переносные приборы периодического действия.

Ультрафиолетовые абсорбционные газоанализаторы. Принцип действия этих газоанализаторов основан на селективном поглощении молекулами газов и паров излучения в диапазоне длин волн 200–400 нм. Селективность определения одноатомных газов очень велика, многие двух- и многоатомные газы имеют в УФ области сплошной спектр поглощения, что снижает избирательность их определения. Однако отсутствие поглощения в УФ области у основных компонентов воздуха (N₂, O₂, CO₂ и паров воды) позволяет во многих практически важных случаях проводить достаточно селективно определение газообразных загрязнителей в воздухе, но при условии их довольно высоких (более 100 мг/м³) концентраций.

Ультрафиолетовые газоанализаторы применяют главным образом для автоматического контроля содержания Cl₂, O₃, SO₂, NO₂, H₂S, ClO₂ и дихлорэтана в выбросах промышленных предприятий, а

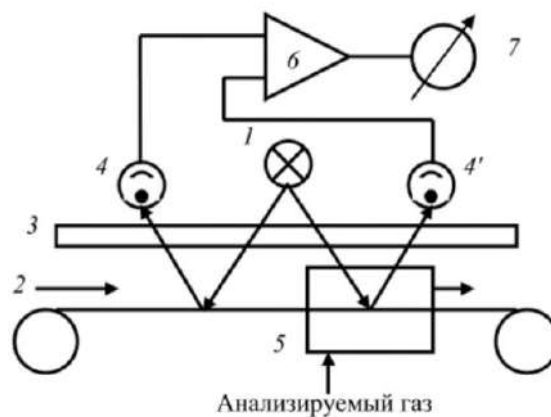


Рис. 16. Схема ленточного фотоколориметрического газоанализатора: 1 – источник излучения; 2 – индикаторная лента; 3 – светофильтр; 4, 4' – приемники излучения; 5 – газовая камера; 6 – усилитель; 7 – вторичный прибор

также для обнаружения паров ртути, реже тетракарбонила никеля $\text{Ni}(\text{CO})_4$ в воздухе рабочей зоны. Рекордно низкие пределы обнаружения ($0,02 \text{ мг/м}^3$) обеспечивают газоанализаторы ртути.

Инфракрасные абсорбционные газоанализаторы. Действие этих газоанализаторов основано на селективном поглощении молекулами газов ИК излучения в диапазоне длин волн $1\text{--}15 \text{ мкм}$. В этой области поглощают все газы, молекулы которых состоят не менее чем из двух разных атомов. Высокая специфичность молекулярных спектров поглощения различных молекул газов обуславливает высокую селективность таких инфракрасных газоанализаторов. Нижняя граница диапазона определяемых концентраций для большинства аналитов составляет 1 мг/м^3 (10^{-4} об. %), т. е. чувствительность в большинстве случаев достаточна для определения аналитов на уровне ПДК в воздухе рабочей зоны.

Инфракрасные газоанализаторы широко используют для контроля примесей веществ с трех- и многоатомными молекулами в чистых газах, анализа отходящих газов и воздуха рабочей зоны. В частности, с их помощью определяют CO , CO_2 , NH_3 , CH_4 в технологических газах производства синтетического аммиака, пары различных органических растворителей в воздухе рабочей зоны, оксиды азота, SO_2 , CO и углеводороды в выхлопных газах автомобилей.

Люминесцентные газоанализаторы. Принцип функционирования анализаторов этого типа аналогичен используемому в фотоколориметрических приборах. В обоих случаях детектируемая форма образуется в результате химической реакции в газообразной среде, с реагентом в твердой, жидкой и газообразной фазе. Хемилюминесцентные газоанализаторы обладают очень высокой чувствительностью и быстродействием и применяются преимущественно для определения озона в атмосферном воздухе, а также оксидов азота в воздухе, в выхлопных газах автотранспорта и отходящих газах различных производств. Так, озон определяют по его хемолюминесцентной реакции с этиленом, протекающей мгновенно при смешивании потоков анализируемого воздуха и газа-реагента в реакционной камере. Хемолюминесцентные газоанализаторы позволяют проводить непрерывное определение озона с нижней границей диапазона определяемых концентраций $0,002 \text{ мг/м}^3$ при использовании этилена высокой частоты (99,95 %).

В других вариантах люминесцентные анализаторы измеряют интенсивность флуоресценции, возникающей при воздействии на аналит УФ излучения. Подобные анализаторы находят применение для контроля SO_2 в воздухе и отходящих газах с нижней границей диапазона определяемых концентраций $0,03 \text{ мг/м}^3$.

Основным недостатком люминесцентных анализаторов является необходимость тщательной очистки анализируемых газов и газов-реагентов от паров воды, искажающих показания. С этой целью в люминесцентных газоанализаторах применяют колонки с осушителями, обычно активированными цеолитами, устанавливаемые на входе потоков газов в реакционную камеру.

Пламенно-фотометрические газоанализаторы. Газоанализаторы этого типа имеют узкоцелевое назначение – определение в газовых средах суммарного содержания примесей, включающих серу и/или фосфор. Принцип их действия основан на измерении интенсивности электромагнитного излучения атомов серы и фосфора, содержащихся в молекулах органических и неорганических аналитов, после их атомизации и возбуждения в водородном пламени. Пламенно-фотометрические анализаторы позволяют определять серо- и фосфоросодержащие аналиты при длинах волн 390 и 530 нм соответственно в диапазоне концентраций $10\text{--}10^3 \text{ мкг/м}^3$ с быстродействием, не превышающим 30 с. Недостатком газоанализаторов этого типа является относительная громоздкость, свойственная всем пламенным анализаторам, связанным с потребностью в источнике горючего газа.

Электрохимические газоанализаторы

Принцип действия электрохимических газоанализаторов состоит в абсорбционном выделении аналитов из газовой среды в водные растворы, циркулирующие через электрохимические ячейки. Наряду с электрохимическими ячейками барботажного типа в амперометрических и потенциометрических газоанализаторах применяют ячейки с газопроницаемыми мембранами, которые разделяют анализируемый газ и абсорбирующий раствор. Подобные газоанализаторы обладают более высокой чувствительностью и стабильностью характеристик по сравнению с барботажными, но они более инерционны. Наиболее распространенными газоанализаторами этой группы являются кондуктометрические, потенциометрические и амперометрические.

Наибольшей простотой и доступностью отличаются *кондуктометрические* газоанализаторы. Их достоинством является широкий диапазон определяемых концентраций за счет изменения расходов жидкого абсорбента и газа. Общий недостаток кондуктометрических газоанализаторов – низкая селективность, поскольку они реагируют на все ионогенные газообразные соединения. К тому же эти анализаторы обладают сравнительно невысокой чувствительностью – нижняя граница диапазона определяемых концентраций для них составляет 1–10 мг / м³.

Потенциометрические газоанализаторы с жидкими электролитами чаще всего применяют для определения HF, H₂S и NH₃. Особое место среди потенциометрических газоанализаторов занимают анализаторы с измерительными ячейками с твердым электролитом для определения содержания кислорода в газовых средах при высоких температурах. Подобные газоанализаторы позволяют определять кислород в самом широком диапазоне концентраций 10⁻⁴–10² об. %. Их недостаток – необходимость высокой рабочей температуры (500–1200 °C) твердого электролита, что приводит к искажению результатов определения кислорода в случае соизмеримого или более высокого содержания в анализируемой среде органических веществ, окисляющихся при этих температурах.

Амперометрические газоанализаторы применяют для определения аналитов, обладающих ярко выраженными окислительно-восстановительными свойствами: SO₂, NO₂, H₂S, O₂, Cl₂, O₃. Амперометрические газоанализаторы относятся к категории высокочувствительных. Типичные значения нижних границ диапазонов определяемых концентраций составляют 0,01–0,1 мг / м³.

Газоанализаторы других типов

Ионизационные газоанализаторы обладают очень низкими пределами обнаружения (0,001–0,1 мг / м³) и высоким быстродействием. Однако вследствие низкой селективности процессов ионизации объектами анализа для этих газоанализаторов являются бинарные (псевдобинарные) газовые смеси. Предпочтительней использовать ионизационные газоанализаторы в качестве детекторов в газовой хроматографии. Так, пламенно-ионизационный газоанализатор реагирует на большинство органических соединений, электронно-захватный – на все галогенсодержащие органические соединения, фотоионизационный – на все вещества, потенциал ионизации которых меньше энергии ионизирующего УФ излучения.

Принцип действия относящихся к этой группе *аэрозольно-ионизационных* газоанализаторов основан на зависимости ионизационного тока от концентрации аэрозольных частиц. Наряду с контролем за концентрацией аэрозолей в воздухе анализаторы этого типа используют для определения аналитов, которые могут быть предварительно селективно переведены в форму аэрозолей. В простейшем случае этот перевод осуществляется с помощью химической реакции в газовой фазе с соответствующим реагентом. Например, при определении аммиака в качестве реагента можно использовать пары соляной кислоты, в результате образуется аэрозоль хлорида аммония. Аэрозольно-ионизационные газоанализаторы используют для определения аммиака, аминов, HCl , HF , паров HNO_3 , карбониллов никеля и кобальта, фосгена и ряда других соединений в воздухе рабочей зоны. Диапазон определяемых концентраций при использовании аэрозольно-ионизационных газоанализаторов обычно составляет $0,1\text{--}10 \text{ мг / м}^3$.

Магнитные газоанализаторы. Принцип действия газоанализаторов этого типа основан на измерении магнитной восприимчивости анализируемых газовых сред. Магнитные газоанализаторы применяют для определения кислорода, объемная магнитная восприимчивость которого на два порядка больше, чем большинство остальных газов. Газоанализаторы позволяют определять кислород в сложных газовых смесях в диапазоне концентраций $10^{-2}\text{--}10^2$ об. %.

Наиболее распространенными являются магнитомеханические и термомагнитные газоанализаторы. В *магнитомеханических* газоанализаторах измеряют силу, действующую в неоднородном магнитном поле на помещенный в поток анализируемого газа ротор, изготовленный из диамагнитного материала. Обычно мерой концентрации кислорода служит вращающий момент, измеряемый по углу поворота ротора.

Действие более совершенных *термомагнитных* газоанализаторов основано на термомагнитной конвенции в газовой смеси, возникающей в неоднородном магнитном и температурном полях. Нагретая газовая смесь, содержащая парамагнитный кислород, характеризующийся отрицательным температурным коэффициентом магнитной восприимчивости, движется в сторону более слабого магнитного поля.

На рисунке 17 приведена схема термомагнитного газоанализатора с кольцевой камерой, представляющей собой полое металлическое кольцо, вдоль диаметра которого установлена тонкостенная стеклянная трубка с намотанной на нее платиновой спиралью, нагреваемой электрическим током. Спираль состоит из двух секций R_1 и R_2 , первая из которых помещена между полюсами магнита.

При наличии в газовой смеси парамагнитного кислорода часть потока, проходящая через диаметральный канал, охлаждает первую секцию платиновой спирали и отдает часть теплоты второй. Изменение сопротивлений R_1 и R_2 вызывает изменение регистрируемого выходного напряжения U , пропорциональное содержанию кислорода в анализируемой смеси.

Полупроводниковые газоанализаторы. Принцип действия этих газоанализаторов основан на изменении сопротивления полупроводника (пленки или монокристалла) при воздействии присутствующего в анализируемой газовой смеси аналита. В основе работы полупроводниковых оксидных газоанализаторов лежит изменение проводимости чувствительного слоя (смеси оксидов металлов) при хемосорбции на его поверхности молекул химически активных газов. Такие газоанализаторы применяют для определения горючих газов (в частности, H_2 , CH_4 , C_3H_6), а также O_2 , CO , CO_2 , H_2S . Селективность определения достигается за счет выбора состава чувствительного слоя и его температуры при помощи встроенного нагревателя. Диапазон измеряемых концентраций указанных аналитов 0,01–1,0 об. %.

В полупроводниковых газоанализаторах с кристаллическими элементами измеряют проводимость монокристалла или более сложной полупроводниковой структуры с p -, n - переходами при изменении зарядового состояния поверхности, то есть концентрации или распределения на ней зарядов. Например, для определения водорода

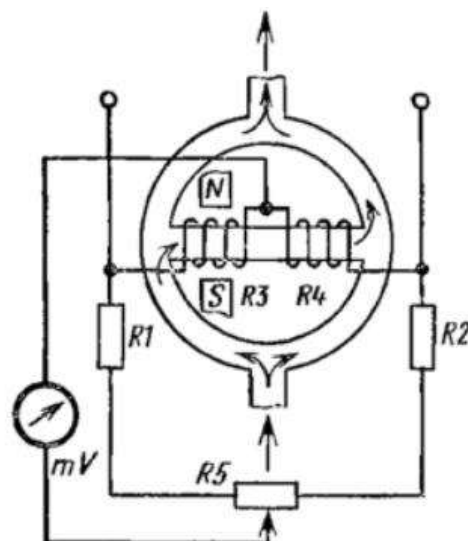


Рис. 17. Схема термомагнитного газоанализатора:

S, N – постоянный магнит;
 R_1, R_2 – постоянные резисторы;
 R_3, R_4 – соответственно рабочий и сравнительный терморезисторы;
 R_5 – источник стабилизированного напряжения

H_2 используют чувствительные элементы в виде системы слоев «металл – диэлектрик – полупроводник (канальные транзисторы)», причем верхний контактирующий с анализируемой средой металлический слой изготавливают из палладия и его сплавов. Изменение зарядового состояния поверхности достигается изменением контактной разности потенциалов между полупроводником и палладием при растворении в последнем водорода, присутствующего в анализируемой смеси. Диапазон измеряемых концентраций водорода в инертных газах: 10^{-5} – 10^{-3} об. %.

Достоинством полупроводниковых газоанализаторов является отсутствие необходимости в применении побудителей расхода анализируемой газовой среды и миниатюрность, недостатками – невысокое быстродействие и относительно низкая селективность (за исключением определения водорода).

Основные типы сигнализаторов

Термокондуктометрические сигнализаторы. Принцип действия этих сигнализаторов основан на измерении теплопроводности анализируемого газа. Определяют содержание водорода и метана, поскольку они имеют более высокую теплопроводность, чем основные компоненты воздуха. Термокондуктометрические газоанализаторы отличаются высокой надежностью и простотой эксплуатации, однако они не селективны и реагируют на любое изменение состава анализируемой газовой среды, даже не связанное с изменением концентрации горючих веществ.

Термохимические сигнализаторы. Принцип действия этих сигнализаторов основан на измерении теплового эффекта химической реакции каталитического окисления горючих веществ, как правило, кислородом воздуха. В качестве катализатора обычно используют губчатую платину или губчатый палладий, которые наносят на поверхность пористого носителя или на нагреваемую электрическим током платиновую нить, служащую в качестве чувствительного элемента. Термохимические газоанализаторы в отличие от термокондуктометрических реагируют только на изменение концентрации горючих анализов (H_2 , CO и большинства органических соединений). Недостатком этих газоанализаторов является возможность «отравления» чувствительных элементов каталитическими ядами, к числу которых относятся соединения фтора, хлора, серы, сурьмы, мышьяка.

Термохимические газоанализаторы, так же, как и термокондуктометрические, могут быть двух типов: проточные и конвекционные. Первые обладают более высоким быстродействием, вторые – более высокой точностью. Время запаздывания показаний проточных сигнализаторов, как правило, не превышает 30 с.

Пламенно-ионизационные сигнализаторы. Принцип действия этих сигнализаторов основан на измерении электропроводности пламени, которая зависит от концентрации органических веществ в анализируемом газе. Это наиболее чувствительные и точные, а также наименее инерционные сигнализаторы до взрывоопасных концентраций органических веществ в воздухе. В отличие от термохимических пламенно-ионизационные сигнализаторы пригодны для анализа воздуха, содержащего довольно высокие концентрации агрессивных веществ, являющихся каталитическими ядами.

Недостатком является необходимость в источнике водорода и громоздкость конструкции, что делает невозможным создание на их основе карманных и затрудняет изготовление переносных сигнализаторов.

4.2. Анализ воды и водных сред

Вода как самое распространенное химическое соединение на Земле выступает в химическом анализе в различных ролях. В первую очередь, это наиболее широко используемый растворитель. Вода является средой, в которой осуществляют подавляющее большинство аналитических реакций. Чистую воду, очищенную от примесей, получают дистилляцией, ионным обменом и электромембранным методом.

Человеку в жизни и в повседневной деятельности постоянно приходится сталкиваться с водами различного происхождения. Состав вод всех типов необходимо постоянно контролировать. Природные воды классифицируют на атмосферные осадки, поверхностные, грунтовые и подземные воды. В свою очередь три последних типа вод существенно различаются по уровню минерализации, т. е. по содержанию различных солей. По минерализации, выраженной в граммах на литр (г/л), различают воды: ультрапресные ($< 0,2$), пресные ($0,2-0,5$), слабоминерализованные ($0,5-1,0$), солоноватые ($1-3$), соленые ($3-10$), с повышенной соленостью ($10-35$), переходные к рассо-

лам (35–50) и рассолы (> 50). Макрокомпонентами, определяющими минерализацию вод, являются ионы Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Cl^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} .

Общую характеристику состава и свойств природных вод дает анализ, определяющий физические свойства (температуру, цвет, прозрачность, плотность), органолептические (запах, вкус) и важнейшие показатели химического состава (pH, окисляемость, сухой остаток, содержание ионов Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , HCO_3^- , CO_3^{2-}). В природных водах всегда присутствуют «неустойчивые» компоненты, такие как растворенные газы (O_2 , CO_2 , H_2S , CH_4), нестабильность которых определяется изменением их концентрации в процессе отбора и транспортировки проб.

К числу наиболее распространенных загрязнителей природных вод относятся нефть и нефтепродукты, органические загрязнители антропогенного происхождения, такие как поверхностно-активные вещества, а также тяжелые металлы (железо, марганец, никель, медь, цинк, кадмий, свинец), широко используемые в деятельности человека.

Углеводородное загрязнение серьезно нарушает экологическое равновесие, особенно в прибрежных водах, эстуариях рек и внутренних водоемах. Основными источниками загрязнения водоемов нефтепродуктами являются сбросы хозяйственно-бытовых отходов (38 %), морской транспорт (34 %), добыча и транспортировка нефти (8 %) и только 10 % составляют естественные подводные выбросы нефти. Загрязнение акваторий нефтепродуктами является наиболее типичным и опасным вариантом воздействия человека на окружающую среду. В связи с этим в системе экологического контроля акваторий определению содержания и идентификации нефтепродуктов уделяется особое внимание, начиная от способов отбора и первичной обработки проб и заканчивая методами конечного определения нефти и нефтепродуктов.

Из антропогенных органических загрязнителей природных вод наиболее распространенными являются синтетические поверхностно-активные вещества (ПАВ), что определяется их широким применением в хозяйственно-бытовой деятельности. В зависимости от структуры и природы гидрофильной части молекулы синтетические ПАВ делятся на анионные, катионные, неионогенные и амфолитные. Наибольшее применение и распространение находят анион-

ные ПАВ, поэтому именно их определение является основной задачей при организации контроля за загрязненностью водоемов синтетическими ПАВ.

В зоне расположения предприятий химической, химико-фармацевтической и целлюлозно-бумажной промышленности основными загрязнителями природных вод оказываются фенолы. При этом помимо промышленных сбросов источниками их поступления в природные воды являются естественные процессы гниения древесины. Кроме того, широко распространенные в природе соединения – гуминовые кислоты и фульвокислоты – являются полифенольными соединениями, дающими дополнительный вклад в естественный фон природных вод. Среди множества фенольных соединений наибольшей токсикологической опасностью обладают хлорпроизводные фенола с нечетным числом атомов хлора, которые в отличие от самого фенола включены в список приоритетных загрязняющих веществ воды.

Попытки учета постоянно увеличивающегося числа органических загрязнителей гидросферы предпринимаются в соответствии с двумя различными подходами.

Первый, наиболее строгий подход предполагает составление и постоянное пополнение перечня приоритетных загрязнителей объектов окружающей среды, представляющих наибольшую опасность. Усилия в этом направлении предпринимаются в первую очередь на национальных уровнях. Подобные перечни утверждены в США и странах Европейского союза, но, к сожалению, до сих пор отсутствуют в России.

Второй, не являющийся альтернативой первому, подход основан на поиске такого способа организации контроля качества воды, который позволил бы учесть загрязнение воды потенциально опасными экотоксикантами, не прибегая к их индивидуальному, обычно очень трудоемкому определению. Этот подход реализуется в концепции так называемых *обобщенных показателей* качества природных вод.

Наиболее понятными и хорошо известными обобщенными показателями являются:

- *биохимическое потребление кислорода* (БПК) – Biochemical Oxygen Demand (BOD);
- *химическое потребление кислорода* (ХПК) – Chemical Oxygen Demand (COD).

Они характеризуют суммарное содержание в воде органических веществ, приводящих к снижению концентрации растворенного кислорода, т. е. к изменению свойств воды как среды обитания живых организмов.

Кроме того, в качестве обобщенных показателей содержания в воде органических веществ используют:

- *общий органический углерод* (ООУ) – Total Organic Carbon (TOC);
- *растворимый органический углерод* (РОУ) – Dissolved Organic Carbon (DOC).

Особенности нормирования химических веществ в водной среде обусловлены следующими факторами [11].

1. С гигиенических позиций оценивается уровень загрязнения воды, предназначенной для хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения.

2. Нормативы качества воды распространяются не на весь водный объект, а только на пункты водопользования населения.

3. Вода используется населением не только для питья, приготовления пищи, личной гигиены, но и для хозяйственно-бытовых и рекреационных целей. Отсюда при нормировании учитывается непосредственное влияние химических загрязнителей на организм (санитарно-токсикологический показатель вредности), а также их влияние на органолептические свойства воды и процессы самоочищения воды водоемов (органолептический и общесанитарный показатели вредности).

4. Для водных объектов, используемых населением (поверхностных и подземных вод, питьевой воды, воды систем горячего водоснабжения), устанавливаются единые гигиенические нормативы (ПДК, ОДУ, ПДН).

Одновременно с ПДК для обеспечения чистоты водных объектов используется другой ограничительный норматив – лимитирующий показатель вредности, не имеющий количественной характеристики, но отражающий приоритетность требований к качеству воды в тех случаях, когда водный объект имеет полужункциональное назначение.

В основу приоритетности нормирования в водных объектах культурно-бытового и хозяйственно-питьевого назначения положены преимущественно санитарно-токсикологический, общесани-

тарный и органолептический лимиты, а в рыбохозяйственных – токсикологический.

Состав и свойства воды водотоков и водоемов в местах хозяйственно-питьевого, коммунально-бытового и рыбохозяйственного водопользования оценивают физическими, химическими и санитарно-биологическими показателями.

К физическим показателям относят температуру, содержание взвешенных веществ (мутность), окраску, запах, привкус и др. Химический состав воды характеризуют ионным составом, жесткостью, щелочностью, окисляемостью, активной концентрацией водородных ионов (рН), сухим остатком, общим солесодержанием, содержанием растворенного кислорода, свободной углекислоты, сероводорода, активного хлора и др. Основными санитарно-биологическими показателями качества воды являются коли-титр (коли-индекс), общее микробное число, наличие патогенных бактерий и вирусов [11].

Для такого важного биогенного элемента, как азот, введен обобщенный показатель – *общий азот*. В связи с возросшим применением во всех сферах человеческой деятельности галогенорганических соединений появился обобщенный показатель содержания органических галогенов. Число обобщенных показателей постоянно растет, что подтверждает продуктивность этого подхода при организации контроля природных и сбросных вод.

Каждый из обобщенных показателей предполагает свой метод определения, отражающий его специфику и аналитическую информативность как показателя состояния контролируемой воды. Так, показатель БПК устанавливают как скорость уменьшения концентрации растворенного в воде кислорода присутствующими в ней микроорганизмами, оцениваемую по изменению концентрации за определенный промежуток времени, обычно за пять дней – БПК₅. Показатель ХПК традиционно определяют как содержание органических загрязнителей, для окисления которых необходимо количество кислорода, эквивалентное расходу бихромата калия $K_2Cr_2O_7$, при осуществлении окисления в сернокислом растворе в присутствии сульфата серебра Ag_2SO_4 в качестве катализатора.

Среди неорганических загрязнений природных вод, помимо ионов тяжелых металлов, особо следует отметить анионные формы биогенных элементов, таких как азот и фосфор, присутствующих в воде преимущественно в форме нитрат-, нитрит- и фосфат-ионов.

Определение содержания тех и других является обязательным для контроля и мониторинга акваторий, так как нитраты и фосфаты являются основным фактором, определяющим рост водорослей, следствием чего, в конечном итоге, является оскудение рыбных запасов в водоемах. Не так жестко, но все же нормируется содержание фторид-, хлорид- и сульфат-ионов в пресной воде.

Среди биогенных элементов, присутствующих преимущественно в анионных формах, особое место, с точки зрения возможных форм существования в природных водах, занимает фосфор. Соединения фосфора находятся в природных водах в растворенном, коллоидном и взвешенном состояниях. Под влиянием физических, химических и биологических факторов относительно легко осуществляется переход фосфора из одной формы в другую.

Типы вод в зависимости от областей их использования

Классификацию вод проводят по характеру их вовлечения в хозяйственную деятельность человека. По этому критерию выделяют: воды рыбохозяйственных водоемов; воды хозяйственно-бытового назначения; питьевые воды; воды и водные среды, используемые в технологических процессах, таких как выработка электроэнергии на тепловых и атомных электростанциях; наконец – сточные воды, являющиеся результатом хозяйственной деятельности человека. Для каждого типа вод установлены ПДК всех видов загрязнений (минеральных, органических и биологических).

Наиболее высокое содержание примесей характерно для сточных вод. Состав примесей специфичен для сточных вод каждого вида производства и регламентируется нормативными документами. Для сточных вод отдельных предприятий помимо ПДК устанавливают предельно допустимый суммарный сброс отдельных загрязнений.

К водам, предназначенным для определенных хозяйственных целей, предъявляют специфические требования. Они также должны отвечать допустимым уровням содержания каждого из возможных видов примесей. Поэтому для определенного типа вод существуют свои технологические водоподготовки, включающие соответствующие технологические процессы очистки воды и адекватные способы аналитического контроля.

Менее известен тот факт, что вода высокой частоты, полученная методом ионообменной деионизации, содержит заметное количество органических сульфокислот и аминов, поступающих в воду из

ионообменных смол, используемых для ионообменной очистки. Помимо органических примесей иониты служат источником поступления хлорид-ионов, являющихся продуктом гидролиза остаточных хлорметиленовых групп в анионитах. Последнее является существенным фактором при препаративном получении деионизованной воды для приготовления стандартных растворов.

Методом ионообменной деионизации в лабораторных условиях с большим трудом удастся получить воду с концентрацией хлорид-ионов менее 10 мкг/л. Очевидно, что такую воду нельзя использовать для приготовления стандартных растворов хлорид-ионов, предназначенных для градуировки приборов, применяемых при определении концентрации хлорид-ионов в конденсате пара на некоторых типах реакторов, установленных на отечественных атомных электростанциях. Нормой для последнего является содержание хлорид-ионов не более 4 мкг/л. Поэтому контроль качества воды высокой чистоты является самостоятельной аналитической задачей со своими специфическими проблемами. При этом большинство методических проблем существенно упростилось с появлением метода ионной хроматографии.

Определение примесного состава вод

С целью облегчения контроля за содержанием нефтепродуктов в природных водах многие страны условились понимать под термином «нефтепродукты» лишь ту составную часть сырой нефти и продуктов ее переработки, которая представляет собой неполярные и малополярные соединения, растворимые в *n*-гексане (либо в тетрахлорметане). По существу, это понятие включает алифатические, алициклические и ароматические углеводороды, составляющие в сумме 70–80 % нефти и нефтепродуктов.

Для количественного определения выделенных в экстрагент углеводородов обычно используют интенсивные полосы поглощения $3,38 \pm 0,01$; $3,41 \pm 0,01$; $3,30 \pm 0,1$ мкм, которые соответствуют асимметричным и симметричным валентным колебаниям метиленовых и метильных групп. Для расчета количества углеводородов используют сумму оптических плотностей при двух длинах ($3,38$ и $3,41$ мкм) волн или оптическую плотность только при длине волны $3,41$ мкм. Независимо от выбранных условий измерений обеспечивается воспроизводимость и сопоставимость получаемых результатов.

Вторым по распространенности вариантом суммарного определения нефтепродуктов является флуориметрия. В этом случае нефте-

продукты, как правило, экстрагируют в *n*-гексан с последующим измерением флуоресценции экстракта. Чаще всего для этой цели выбирают длину волны 360 нм (при этом длина волны возбуждения флуоресценции 310 нм), а градуировку флуориметра проводят по хризену, флуоресценция которого возбуждается при той же длине волны, что и многих флуоресцирующих веществ (замещенных бензолов, полиядерных ароматических соединений), входящих в состав сырой нефти и продуктов ее переработки.

Суммарное содержание в воде фенолов называют *фенольным индексом* – это суммарное количество фенолов, способных вступать в реакцию с 4-аминоантипирином с образованием окрашенных соединений, обладающих светопоглощением, равным светопоглощению продукта реакции того же количества обычного фенола с 4-аминоантипирином.

При определении анионного состава воды наряду с универсальными методами ионной хроматографии и капиллярного электрофореза широко применяют фотометрические методы, в последние годы преимущественно в вариантах одной из разновидностей проточного анализа. Кроме того, для разведочного анализа природных вод широкое применение находят тест-методы.

Как отмечалось выше, при выборе методов анализа воды *высокой чистоты* существует особая специфика. Необходимость анализа воды высокой чистоты возникает в двух случаях. Во-первых, постоянно требуется проверка чистоты воды, используемой для приготовления стандартных растворов в аналитических лабораториях. Во-вторых, вода высокой чистоты находит применение как технологическая среда в тепловой и атомной энергетике, биотехнологии, фармацевтической промышленности, производстве высокочистых веществ, в первую очередь для микроэлектроники.

С точки зрения контроля качества воды высокой чистоты по содержанию минеральных примесей необходимо принимать во внимание тот факт, что для интегральной оценки присутствия в такой воде электролитов обычно используют кондуктометрический метод, наиболее привлекательный возможностью осуществлять непрерывный контроль качества воды по суммарному содержанию ионных примесей. Однако при этом не всегда учитывают ограниченные возможности кондуктометрии по обнаружению ионных примесей, связанные с конечной проводимостью воды за счет собственной диссоциации.

Для контроля элементарного состава примесей в воде высокой чистоты необходимы наиболее чувствительные из методов элементарного анализа.

4.3. Анализ объектов органической и биохимической природы

Объекты органической природы. Нефть

Понятием «нефть» определяют многокомпонентную систему, чрезвычайно сложный состав которой существенно изменяется в зависимости от происхождения. Нефть является основным сырьем для производства всех видов моторных топлив и смазочных масел. Широкие масштабы поиска новых месторождений, добычи, транспортировки и переработки нефти приводят к загрязнению окружающей среды как самой нефтью, так и продуктами ее переработки.

Таким образом, с одной стороны, существует проблема контроля уровня загрязненности воды и почвы нефтью и нефтепродуктами и идентификации источников загрязнения. С другой стороны, возникает постоянная необходимость контроля самого состава нефти как из вновь открываемых, так и из уже разрабатываемых месторождений, поскольку состав нефти в пределах одного месторождения может изменяться во времени.

В состав нефтей различных месторождений входит более тысячи органических соединений, из которых 80–90 % (по массе) составляют углеводороды разных классов (охарактеризовано более 500 веществ). В меньших количествах в нефти (< 4–5 %) присутствует сера (около 250), а также кислород- и азотсодержащие (более 100) соединения. В существенных количествах (до 4 %) нефти могут содержать растворенные газообразные углеводороды C_1 – C_4 (так называемые попутные газы), воду (10 %), неорганические соли (преимущественно хлориды) и другие компоненты.

В зависимости от происхождения нефтей интегральные показатели могут меняться в широких пределах:

- 1) плотность – от 0,79 до 1,00 г/см³;
- 2) вязкость варьируется в пределах двух порядков;
- 3) температура застывания – от –50 до +30... +40 °С;
- 4) температура вспышки – от –35 до +120 °С.

Важнейшим интегральным показателем химического состава нефти является ее *фракционный состав* – массовая доля (%)

фракции, перегоняемой в различных температурных интервалах. Началом кипения нефтей считают температуру 28 °С, что соответствует температуре кипения простейшего (жидкого при нормальных условиях) изоалкана – 2-метилбутана (27,9 °С). В среднем в температурном интервале < 450–500 °С перегоняется около 80 % нефтей.

В составе летучих фракций преобладают, как правило, парафиновые углеводороды (13–18 %). В несколько меньших, но сравнимых количествах присутствуют нафтены (11–15 %). Содержание ароматических углеводородов ниже (2–41 %), но возрастает при переходе к более высококипящим фракциям. Наличие в составе нефтей изопреноидных алканов рассматривают как одно из доказательств их биогенного происхождения. Предшественником таких соединений считают широко распространенный в объектах флоры дитерпеновый спирт фитол.

Помимо нефтей в группу объектов анализа входят нефтепродукты – смеси углеводородов, получаемые из нефти в результате переработки.

Нефтепродукты

Основными видами топлива являются бензины и дизельное топливо. *Бензины* – смеси нефтяных углеводородов, характеризующиеся диапазоном температуры выкипания 30–200 °С; получают как прямой перегонкой нефти, так и в результате более сложных технологических процессов крекинга, риформинга и др. Температура замерзания бензинов ниже –60 °С, температура вспышки ниже 0 °С. Важнейшей характеристикой бензинов как моторных топлив является *октановое число* – показатель, характеризующий детонационную стойкость топлива для карбюраторных двигателей внутреннего сгорания. Октановое число равно содержанию (об. %) изооктана в смеси с *n*-гептаном.

Температура кипения дизельных топлив варьирует в интервале от 180 до 420 °С, температура замерзания – от –55 до +10 °С, температура вспышки – от 35 до 85 °С. Характеристикой воспламенения и устойчивости горения дизельных топлив в двигателях служит *цетановое число*, равное содержанию (об. %) цетана в смеси с 1-а-метилнафталином.

Битумы – твердые или жидкие остатки переработки нефти, характеризуются температурой размягчения 25–90 °С и температурой вспышки не менее 200 °С.

Определение компонентного состава нефтей и нефтепродуктов

Качественные характеристики нефти и ее производных прямо влияют на стабильность работы и срок службы машин и промышленного оборудования, а также на экологическое состояние окружающей среды. Современные методы анализа нефтепродуктов позволяют с высокой точностью определить состав топлива и масел, наличие посторонних примесей и суррогатов.

Физико-химические исследования основаны на изменении физических параметров вещества под воздействие различных внешних факторов. Эти способы дают наиболее точный результат, отличаются универсальностью и высокой скоростью, поэтому используются для проведения экспресс исследований. К основным физико-химическим методам анализа нефти и нефтепродуктов относятся следующие.

1. Электрохимические. Базируются на превращении химической энергии в электрическую. Сопутствующие показатели силы тока, напряженности электромагнитного поля и другие дают представление о составе изучаемого продукта.

2. Спектральные (оптические). Для анализа состава используется способность различных веществ излучать электромагнитные волны разных длин. Основными видами исследований являются спектроскопии инфракрасной (ИК), ультрафиолетовой (УФ) и видимой областей, ядерного магнитного резонанса (ЯМР), электронного протонного резонанса (ЭТР).

3. Термические. Основаны на свойстве веществ менять свои физико-механические характеристики под действием тепловой энергии. Аналитическими маркерами являются изменение массы, энтропии, теплопроводности.

4. Хроматографический (сорбционный) анализ. Суть метода заключается в пропускании нефтепродуктов через твердый абсорбент, в результате чего состав разделяется на отдельные компоненты.

5. Элементарный анализ. Используется способность сложных углеводородов разлагаться на простые неорганические вещества, количество которых измеряется принятыми способами.

В основе классических химических методов анализа нефтепродуктов лежит взаимодействие углеводородов определенного вида с дополнительными реагентами. Изменение состава и pH пробы,

выделение побочных продуктов, выпадение осадка в результате реакции являются признаками наличия в составе искомого соединения.

Химический анализ нефтей и нефтепродуктов включает элементный, структурно-групповой и молекулярный анализ. В рамках элементного анализа определяют содержание углерода, водорода, серы, реже – других элементов, в частности тяжелых металлов, включая ртуть, что важно для оценки экологических последствий сжигания нефтепродуктов.

Основным методом молекулярного анализа для определения индивидуального компонентного состава нефтей и нефтепродуктов является газовая хроматография. Газохроматографический анализ для определения индивидуального углеводородного состава проводят только для газовых и бензиновых фракций.

Биологические методы основаны на том, что для жизнедеятельности – роста, размножения и функционирования живых существ – необходима среда строго определенного химического состава. Аналитическими индикаторами в биологических методах являются различные живые организмы, их органы и ткани, физиологические функции, биохимические реакции и т. д. Для биологических методов характерна своя методика эксперимента, аппаратура и способ регистрации ответного сигнала индикаторного организма [10].

Все вещества по отношению к живым организмам можно условно разделить на: 1) жизненно необходимые, 2) токсичные, 3) физиологически неактивные.

Диапазон определяемых содержаний, предел обнаружения соединений зависят от физико-химических и биологических факторов: направленности и продолжительности воздействия химического соединения на организм; температуры, pH среды; уровня организации индикаторного организма, его индивидуальных, возрастных, половых особенностей.

В роли индикаторного организма могут выступать микроорганизмы, беспозвоночные, позвоночные. При этом следует отметить, что в последние годы все большее внимание ученых привлекают растительные индикаторы. Так, например, по скорости роста, увеличению массы, разветвленности корней растений можно оценить содержание в почве тяжелых металлов (свинца, кадмия).

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие объекты относятся к категории газовых сред?
2. Химический состав чистого сухого атмосферного воздуха.
3. Какие примеси содержатся в выхлопных газах двигателей внутреннего сгорания?
4. Чем отличаются газоанализаторы от газосигнализаторов?
5. Какие основные схемы анализа газовых сред вы знаете?
6. Что такое «индикаторные трубки»?
7. Для чего применяется автоматический анализ газовых сред?
8. На какие группы классифицируют газоанализаторы?
9. Принцип действия фотоколориметрического газоанализатора.
10. В чем схожесть и различие ультрафиолетовых и инфракрасных газоанализаторов?
11. Какие компоненты можно определить люминесцентным газоанализатором?
12. Принцип работы ионизационного газоанализатора.
13. Основные виды сигнализаторов.
14. Принцип действия термического сигнализатора.
15. Приведите обобщенные показатели качества природных вод.
16. Классификация вод в зависимости от областей их использования.
17. Что такое «воды высокой чистоты»?
18. Фракционный состав нефти.
19. Какие нефтепродукты вы знаете?
20. Какие объемы 40 %-го (по массе) раствора карбоната калия ($\rho = 1,414$ г/мл) и воды необходимо смешать для приготовления 100 мл 26 %-го (по массе) раствора K_2CO_3 ($\rho = 1,254$ г/мл)?
21. Вычислите массовую долю сульфата натрия в растворе, полученном при разведении 100 г кристаллического мирабилита $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ в 400 г воды.
22. Какой объем водорода (н. у.) потребуется для полного восстановления 40 г технического оксида меди (II), массовая доля примесей в котором составляет 20 %? Вычислите массу получения меди. $A_r(Cu) = 64$.
23. В растворе какой соли (показать без расчета) среда более кислая: а) Na_2SnO_2 или Na_2SnO_3 ; б) Na_2SnO_2 или Na_2PbO_2 ?
24. Растворимость $CaCO_3$ в воде равна $6,9 \times 10^{-3}$ г/л. Вычислите растворимость $CaCO_3$ в 0,01 н растворе $CaCl_2$.

Глава 5. МЕНЕДЖМЕНТ КАЧЕСТВА

Система менеджмента в лаборатории представляет собой систему, определяющую политику и задачи лаборатории, а также пути их достижения. Система менеджмента, охватывающая все аспекты качества работы лаборатории, является частью общей системы. В широком смысле, система представляет собой ряд процедур, разумных с точки зрения здравого смысла, принятых в данной лаборатории и записанных на бумагу для обеспечения их точного соблюдения.

5.1. Система менеджмента качества. Стандарты, доступные для лаборатории

В любой действующей лаборатории через некоторое время устанавливается ряд процедур, соблюдение которых помогает качественно выполнять работу. Некоторые из них считаются общеизвестными – по крайней мере до тех пор, как случается какая-нибудь неприятность из-за того, что не все были осведомлены о правильном порядке действий. Поэтому необходимо иметь подробное описание системы менеджмента качества, чтобы каждый сотрудник мог ознакомиться с тем, как она функционирует и что требует от него [8].

Главным документом системы является руководство по качеству. Руководство по качеству устанавливает структуру системы менеджмента качества для большинства лабораторий и сопровождается рядом вспомогательных документов, содержащих более подробную информацию по частным вопросам, таким как, например, ведение журналов калибровок.

Содержание руководства по качеству для сравнительно крупной лаборатории должно быть изложено в соответствии со списком, представленным в приложении 2.

Лаборатория, обнаружившая, что выдала неправильные результаты, сталкивается с неприятной перспективой: ей придется информировать заказчиков о том, что произошло, и выступить с предложением о проведении повторного анализа соответствующих проб. Возможно, лаборатории придется компенсировать урон, понесенный заказчиком в результате действий, предпринятых на основании ошибочных результатов. Сведение к минимуму числа ошибок благодаря нормально функционирующей системе означает, что количество

ситуаций, требующих дополнительной работы для исправления ошибок, также сводится к минимуму. В результате лаборатория получает значительную экономическую выгоду.

Концепция «получения правильного результата с первого раза» сейчас активно внедряется в промышленности. Данный подход, способствующий улучшению имиджа предприятия в глазах заказчика, покажется весьма разумным каждому, кто сталкивается с проблемами некачественных товаров – от тостера до автомобиля. Любая организация, заслужившая репутацию производителя надежных товаров, имеет большое преимущество перед конкурирующей организацией, продукция которой, несмотря на впечатляющие заявленные характеристики, считается ненадежной.

Если в лаборатории внедрена система менеджмента качества, получившая оценку и аккредитацию внешним органом, то лаборатория может воспользоваться признанием высоких стандартов своей работы для рекламы оказываемых ею услуг [8].

Стандарты системы менеджмента качества, относящиеся к деятельности химических аналитических лабораторий, разработаны и опубликованы двумя главными организациями.

1. Организацией экономического сотрудничества и развития (Organisation for Economic Co-operation and Development, OECD), разработавшей принципы надлежащей лабораторной практики, известные под аббревиатурой GLP.

2. Международной организацией по стандартизации (International Organization for Standardization, ISO), разработавшей ряд стандартов и руководств, относящихся к деятельности лабораторий.

Кроме того, существуют национальные органы, выпускающие особые стандарты для своих собственных государств. Там, где действует стандарт, сравнимый со стандартом ISO, для Национального стандарта просто изменяется номер, например, в Великобритании ISO 9001-2015 действует под номером BS EN ISO 9001-2015.

Стандарты, доступные для лабораторий

Международный стандарт ISO 9001-2000 «Системы менеджмента качества. Требования» представляет собой общий стандарт для всех типов организаций, независимо от их размеров. Этот стандарт устанавливает требования к системе менеджмента качества для организации, которая [8]:

1) хочет продемонстрировать способность последовательно поставлять продукцию, отвечающую обязательным требованиям;

2) ставит своей целью повышение удовлетворенности потребителей посредством эффективного применения системы, включая процессы постоянного улучшения системы и обеспечение соответствия требованиям потребителей и обязательным требованиям.

Если эти принципы удовлетворяют требованиям организации, то она будет проводить сертификацию третьей стороной на соответствие данному стандарту.

Сертификация – процедура, по прохождении которой внешний, независимый аудирующий орган (третья сторона) выдает письменное свидетельство о том, что продукт, процесс или услуга удовлетворяют определенным требованиям. Независимую сертификацию третьей стороной осуществляет, например, BSI (Британские стандарты), NSB (*UK National Standards Body*) – Британский национальный орган по стандартизации и, в международном масштабе, BSI – Системы менеджмента или *Lloyd's Register Quality Assurance* – Отдел обеспечения качества Регистра Ллойда. Этот стандарт (ISO 9001) не имеет отношения к проверке компетентности организации, он регулирует процедуру контроля процессов.

Другой международный стандарт ISO / IEC 17025-2017 «Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий» является более специализированным. Этот стандарт предназначен для применения в лабораториях, проводящих испытания и/или калибровку. Он относится к компетентности лаборатории и ее персонала. Лаборатории, желающие получить аккредитацию по данному стандарту, должны разработать собственную систему менеджмента качества, административные и технические процедуры в соответствии с пунктами этого стандарта.

Аккредитация – формальная процедура, проводимая авторитетным органом, подтверждающая компетентность лаборатории в выполнении определенных задач. Сюда входят и вопросы, связанные с менеджментом, относящиеся к администрации, и иные вопросы качества, решаемые в рамках сертификации. Аккредитация, как правило, относится к отдельной комбинации «аналит, матрица и метод», хотя возможен и более гибкий подход. Указания по применению и менеджменту при гибких подходах к аккредитации разработаны организацией «Международное сотрудничество по аккредитации»

лабораторий» (ILAC G 18) и многими национальными органами аккредитации, например, UKAS LAB 39. Национальный орган аккредитации обычно проводит аккредитацию в своей стране. Служба аккредитации Соединенного Королевства (UKAS) является таким компетентным органом в Великобритании [8].

Испытательное оборудование в странах – членах OECD, проводящих предписанные исследования, должно соответствовать принципам GLP (*Good Laboratory Practice*), принятым в OECD, о чем говорится в Решении Совета С (97)186/final. Принципы GLP были опубликованы в конце 1970-х годов, как реакция на недобросовестную практику в научно-исследовательской и проектной деятельности фармацевтических компаний и лабораторий, заключивших с ними контракты. Недобросовестная практика заключалась в отдельных случаях обмана, однако в основном оказалась следствием плохого менеджмента и неправильной организации исследований, выполняемых в ходе процесса регистрации перспективных фармацевтических продуктов.

Назначение принципов GLP – способствовать распространению качественных аналитических данных. Принципы устанавливают основы системы качества, относящиеся к процессу организации и позволяющие определить условия, при которых следует планировать, проводить, контролировать, документировать, архивировать и представлять результаты неклинических исследований в области здравоохранения и экологической безопасности [8].

В Европейском союзе и во многих других странах мира, например в США и Японии, существует нормативное требование: исследования, демонстрирующие безопасность новых химических или биологических материалов для здоровья человека или окружающей среды, необходимо проводить в соответствии с принципами GLP. В каждой стране следует создать органы, осуществляющие мониторинг и оценивающие исследования с точки зрения обеспечения соответствия требованиям, заявленным в принципах GLP. В некоторых странах таких органов может быть несколько. В Великобритании принципы GLP изложены в Правилах надлежащей лабораторной практики.

Ответственность за мониторинг несет Департамент здравоохранения через GLP *Monitoring Authority* (органы мониторинга GLP).

Сферы ответственности персонала и структура системы менеджмента лаборатории должны быть четко прописаны в организационных диаграммах, должностных обязанностях и требованиях к квалификации персонала, выполняющего исследования.

Руководитель несет полную ответственность за исследование, согласование плана исследования и любые изменения в процессе исследования. На руководителя возложена ответственность за осуществление надзора за технической стороной исследования, вследствие чего он должен обладать соответствующей квалификацией и опытом работы.

В дополнение, при многоплановых исследованиях на каждое направление работы должен быть назначен *научный руководитель*. Научный руководитель должен обладать соответствующей квалификацией и опытом работы для руководства порученным ему направлением исследования.

Задача GLP – поощрять ученых к организации выполнения исследований таким образом, чтобы гарантировать предоставление надежных результатов. Однако принципы GLP не имеют отношения к техническому или научному содержанию программы исследований. Их целью не является определение научной ценности исследований. Тем не менее предполагается, что применяемые методы будут «соответствовать заданной цели». Можно заметить, что принципы GLP регулируют аналогичные требования обоих стандартов ISO 9001 и ISO / IEC 17025, однако данные, полученные только лишь в соответствии с этими стандартами, в общем не удовлетворяют принципам GLP [8, 16].

Стандартные операционные процедуры (SOP) должны быть соответствующим образом авторизованы, документированы и доступны для персонала, выполняющего работу. Эти документы необходимо правильно маркировать и контролировать, чтобы весь персонал пользовался текущей версией, а не устаревшими версиями или измененными копиями. Нужно регулярно проводить анализ существующих SOP, чтобы убедиться в их соответствии программе исследований.

Состояние исследуемого материала должно быть подробно описано; описание фиксирует идентичность, чистоту и характеристики вещества. Исследуемые материалы и материалы сравнения необходимо хранить отдельно, чтобы избежать загрязнения и уменьшить

вероятность путаницы. Реактивы и растворы должны быть четко маркированы, на этикетке указывают сроки и условия хранения, если это необходимо. Следует позаботиться о достаточном запасе материалов с учетом продолжительности исследования.

Итоговый отчет. Формат итогового отчета о результатах исследования точно определен, и руководитель исследования отвечает за его составление. Предмет исследования и название исследования необходимо четко обозначить, наряду с датой начала и окончания исследования. Следует перечислить сотрудников, принимающих участие в исследовании, вместе с их адресами, включая руководителя исследования, научного руководителя и всех научных сотрудников, составляющих отчет.

Сохранение данных. Важно, чтобы все полученные данные, а также записи и пробы (по возможности) были сохранены и доступны для будущей инспекции. Это означает, что должен существовать охраняемый и контролируемый архив со штатным архивистом [8].

Аудит GLP. Обычно орган мониторинга GLP проводит инспекцию лабораторий для оценки соответствия их деятельности принципам GLP один раз в два года. Первичная инспекция сосредоточивается на проверке внедрения всех систем, необходимых согласно правилам GLP, ее называют «инспекцией по внедрению». Последующие инспекции подтверждают соответствие деятельности лаборатории принципам GLP. Все выявленные в ходе инспекции несоответствия должны быть скорректированы, прежде чем лаборатория получит «Декларацию о соответствии», являющуюся официальным документом, который подтверждает оценку органа мониторинга о соответствии системы качества лаборатории требованиям GLP.

Необходимо отметить, что в некоторых отношениях требования GLP являются более строгими, чем требования ISO / IEC 17025-2017, включающие записи и отчеты о данных. Данные по менеджменту следует хранить в архиве, чтобы обеспечить возможность полной реконструкции исследования.

Отличия между соответствием GLP и аккредитацией по ISO / IEC 17025-2017 представлены в таблице 6 [8].

Другое существенное отличие состоит в том, что соответствие GLP устанавливается применительно к исследованию в целом, а аккредитация по ISO / IEC 17025-2017 проводится применительно к методике анализа.

Таблица 6

**Отличия между соответствием GLP
и аккредитацией по ISO / IEC 17025-2017**

Требования GLP	Требования ISO / IEC 17025-2017
Четкое определение ответственности персонала	Общее заявление об ответственности персонала
Каждое исследование проходит аудит группой	Внутренний аудит для каждого анализа не предусмотрен
Обеспечение качества: описание систем качества размещено в каждой SOP	Описание системы качества приведено в руководстве по качеству
Каждое исследование завершает подпись руководителя исследования и группы обеспечения качества	Результаты анализов подписывает не группа обеспечения качества, а исполнитель, ответственный за выполнение работы
Есть особые указания относительно хранения, использования и архивирования ответов и записей	Особые указания относительно хранения отчетов и записей отсутствуют
Необходима проверка соответствия требованиям закона	Не является ограничением с точки зрения закона
Если возникает проблема, ее разрешают в суде	Должны быть разработаны документированные процедуры обращения с претензиями
Хранение проб происходит в соответствии с местными нормативными правилами	Хранение проб и данных в соответствии с политикой лаборатории, или же до приемки результатов заказчиком

Три стандарта: ISO / IEC 17025 , ISO 9001 , ISO 15189 – несмотря на то, что имеют незначительные отличия, обладают рядом сходств. На рисунке 18 представлены общие положения.

Кроме того, для получения сертификации или аккредитации по определенному стандарту необходимо провести подтверждение соответствия третьей стороной – органом по оценке соответствия. Для подтверждения соблюдения всех требований определенного стандарта и удовлетворения производственных нужд высшее руководство организации один раз в год пересматривает систему менеджмента качества.

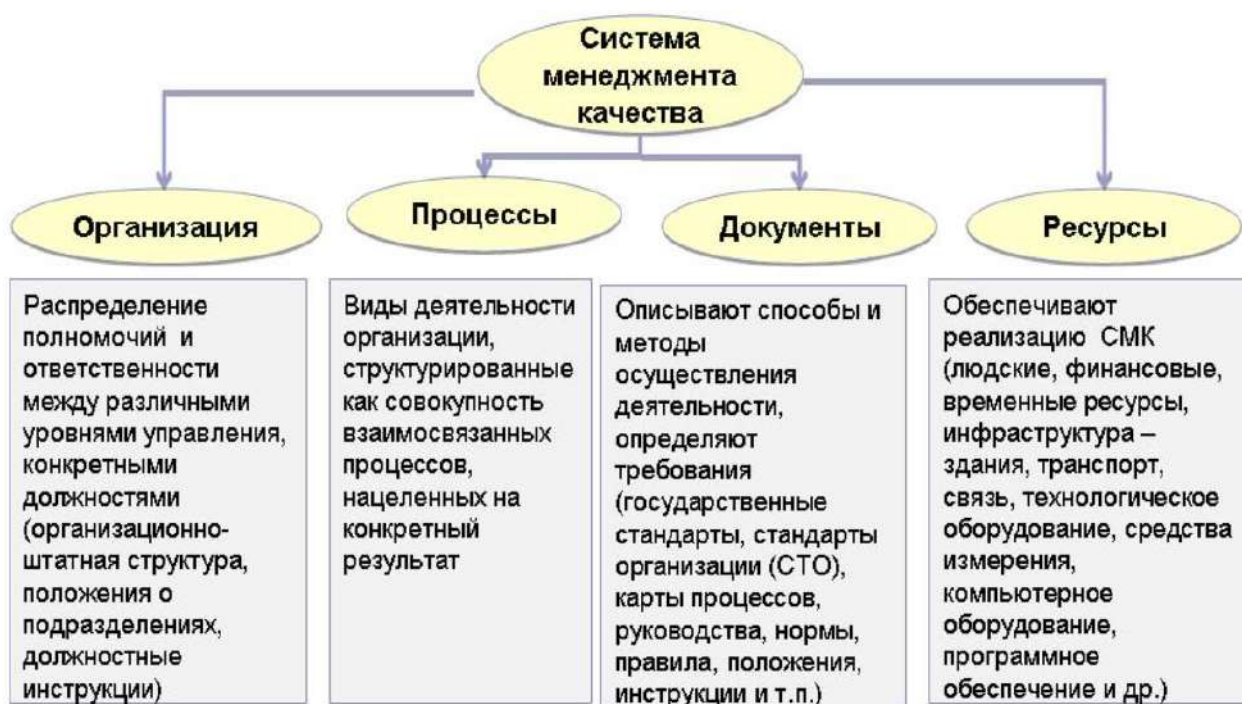


Рис. 18. Основные компоненты системы менеджмента качества

Стандарт ISO 9001-2015 систем менеджмента качества предлагает применение «процессного подхода» при разработке, внедрении и улучшении результативности системы менеджмента качества с целью повышения удовлетворенности потребителей благодаря выполнению их требований. Согласно данному подходу, любая деятельность, использующая ресурсы для преобразования «входов» в «выходы», может рассматриваться как процесс [16].

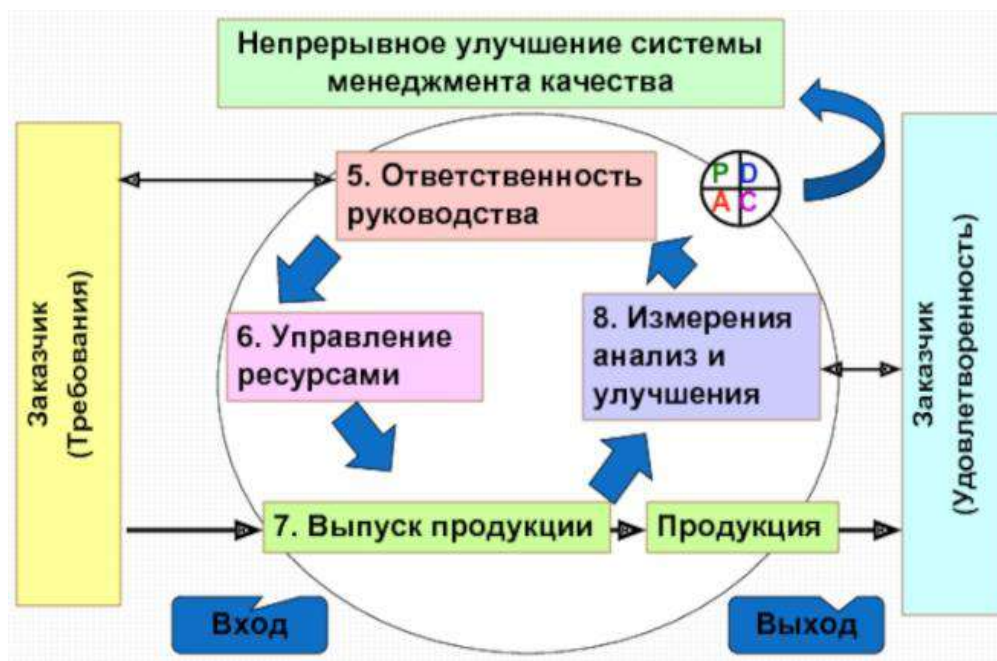


Рис. 19. Модель системы менеджмента качества, основанной на процессном подходе

На рисунке 19 (см. выше) приведена схема, которая показывает, как можно интерпретировать стандарт для лаборатории, проводящей химические анализы [4].

Лучшая практика

Внедрение системы менеджмента качества в лаборатории является формальным способом внедрения и демонстрации надлежащей лабораторной практики, или «лучшей практики», – назовем ее так, чтобы не смешивать с GLP. Лаборатории могут внедрить уже упомянутые стандарты менеджмента путем принятия нескольких базовых принципов, не обращаясь за официальной аккредитацией [8]. В Великобритании Департамент торговли и промышленности (DTI) вложил средства в исследования, задача которых – обеспечение достоверности аналитических измерений в области химических измерений (и в других областях, где необходимы измерения) посредством внедрения программы VAM.

Существуют и другие способы демонстрации того, что в организации внедрена лучшая практика. Один из них связан с Европейским фондом управления качеством (EFQM). Модель делового совершенства EFQM была представлена в 1992 году в качестве основания для подачи заявок на Европейскую награду за качество (*European Quality Award*), которая впоследствии была заменена наградой за деловое совершенство Европейского фонда управления качеством (*EFQM Excellence Award* (ЕЕА)). Модель EFQM предлагает недирективный подход, основанный на восьми фундаментальных представлениях о совершенстве [8]:

- 1) ориентация на результат;
- 2) сосредоточенность на потребителе;
- 3) руководство процессом и постоянство цели;
- 4) менеджмент с использованием процессного подхода и на основе реальной информации;
- 5) повышение квалификации персонала и вовлечение его в дела организации;
- 6) непрерывное обучение, инновации и совершенствование;
- 7) развитие партнерства, деловое совершенство;
- 8) корпоративная социальная ответственность.

5.2. Руководство по качеству. Аудит

Аудиты качества необходимо проводить, чтобы обеспечить постоянное соответствие определенному стандарту качества при регулярных оперативных изменениях. Аудиты помогут выявить потенциальные проблемы и разработать систему их решения.

Аудит качества представляет собой процесс оценки системы менеджмента, действующий в лаборатории, проводимый через определенные промежутки времени на предмет соответствия лабораторных процедур стандарту, проверки эффективности, документирования и выполнения требований персоналом. За проведение аудита качества отвечает менеджмент по качеству, который должен планировать и проводить аудиты, а также подбирать других специалистов-аудиторов. Существуют различные виды аудитов, в том числе внутренний аудит, аудит второй и третьей стороной [12].

Внутренний аудит – это инспекция, выполняемая персоналом лаборатории, не имеющим отношения к сфере деятельности, в которой проводится аудит, т. е. к аудируемой деятельности. Аудит, проводимый второй и третьей сторонами, представляет собой *внешний аудит* [9]. Аудит *третьей стороной* осуществляется внешними независимыми организациями, например, органами по сертификации / регистрации / оценке соответствия / аккредитации по требованиям соответствующего стандарта, например, ISO / IEC 17025–2019 [17]. Аудит *второй стороной* – менее распространенный термин. Этот вид аудита проводит лицо (лица), внешнее(-ие) по отношению к аудируемой организации, однако имеющее(-ие) интересы в данной организации. Это может быть заказчик или представитель заказчика.

Для лабораторий, желающих получить внешнюю аккредитацию своей деятельности, необходимо планировать аудиты и делать соответствующие записи, чтобы лаборатория могла продемонстрировать их регулярное проведение.

В крупных лабораториях, где проводятся десятки и даже сотни различных видов анализа, дополнительные внутренние проверки систем качества особенно важны.

Ответственность за проведение внутренних аудитов качества

Аудит – это процедура проверки системы менеджмента лаборатории с целью подтверждения ее адекватного функционирования. За

проведение внутреннего аудита качества отвечает менеджер по качеству, имеющий прямой доступ к высшему руководству для предоставления докладов о своих наблюдениях и рекомендациях. Реализация отдельных рекомендаций, полученных после проведения аудита, может оказаться сложной или затратной, поэтому менеджер по качеству должен иметь достаточные полномочия внутри организации, чтобы обеспечить выполнение любых мероприятий, направленных на защиту стандарта качества в лаборатории [12].

В маленькой лаборатории менеджер по качеству может проводить аудит качества самостоятельно. Все лица, проводящие аудит, должны быть независимыми от деятельности, которую им предложено проверить. Менеджер по качеству отвечает за то, чтобы несоответствия, выявленные в ходе аудита, были устранены; кроме того, менеджер по качеству обязан передать результаты аудита качества руководству лаборатории для рассмотрения их при анализе системы качества. Несответствие – это любое невыполнение требований, изложенных (или вытекающих из изложенных) в документах, относящихся к стандарту и проходящих аудит.

Планирование внутренних аудитов качества

Каждая область деятельности должна периодически проходить аудит, как правило, аудит проводят один раз в двенадцать месяцев.

Существует два вида программ аудита.

1. Аудит по «обновляемой программе» организован так, что проверка различных аспектов деятельности лаборатории проводится один раз в месяц в виде серий аудиторских визитов, например, в январе во всех подразделениях лаборатории проверяют все, что связано с обучением персонала; в феврале проверяют калибровки; в марте – оборудование и т. д.

2. Полный аудит, охватывающий всю деятельность лаборатории за один аудиторский визит – это означает, что, например, в январе и июле за один или два дня проводится аудит всех аспектов деятельности лаборатории [12].

Лаборатория может выбрать наиболее подходящую для нее в данный момент схему. Лаборатории, не имеющие опыта прохождения аудита, в первый раз, возможно, отдадут предпочтение полному аудиту для выявления потенциально существующих проблем с последующим аудитом по обновляемой программе для поддержания существующих стандартов. По стандарту ISO / IEC 17025, аудит

должен внести в план проверки контроль выполнения, по меньшей мере, одной методики [8].

Обучение аудиторов

Аудиторы должны быть проинформированы не только о том, какие аспекты работы необходимо исследовать на соответствие требованиям системы менеджмента и стандарта, но и о том, как следует подойти к проведению аудита. *Цель процесса аудита* – повысить уровень качества работы лаборатории, что определяет стиль обсуждения результатов проверки: это должна быть скорее открытая дискуссия с внесением конструктивных предложений, чем негативная критика. Поэтому личность сотрудника, выбранного в качестве аудитора, и его умение излагать материал не менее важны, чем его технические познания. Стандарт ISO / IEC 17025 требует, чтобы это был человек, обладающий соответствующими личными качествами и компетентностью для проведения конкретной проверки, который будет в лаборатории одновременно и гидом, и «полицейским».

Проведение внутренних аудитов качества

Важно, чтобы еще до начала аудита все заинтересованные лица были осведомлены о том, что будет происходить, включая структуру аудита, форму документирования несоответствий и форму отчета по результатам аудита. Следует дать разъяснения по срокам, отведенным на исправление несоответствий, поскольку этот вопрос формирует процесс обратной связи и корректирующие действия. Во время проверки аудитору должен помогать кто-нибудь из сотрудников, хорошо знающий аудируемую область деятельности. На этого человека возлагается обязанность объяснять лабораторные процедуры аудитору; если аудитор хочет сделать замечание, помощник должен согласовать физическую основу замечания с начальником подразделения, проходящего аудит. Как правило, аудит по стандарту ISO / IEC 17025 можно разделить на две части: аудит управления (технологического и административного) и технический аудит (компетентность, методики, прослеживаемость и неопределенность). Самый главный принцип аудита – проследить весь аналитический процесс от доставки проб до передачи отчета, ничего не упуская.

Важно определить сроки выполнения корректирующих действий. В согласованный срок аудитор повторит свой визит и проверит выполнение корректирующих действий. Процедура аудита дает персоналу возможность определить, в каких усовершенствованиях

нуждается процесс или система. В Великобритании орган аккредитации UKAS определяет корректирующие действия как «действия, направленные на усовершенствование». Это толкование подчеркивает, что стандарты ISO / IEC 17025 и ISO 9001 ставят задачу непрерывного совершенствования. Следует также помнить, что в формах отчетов обязательно (обычно в заголовке или в нижнем колонтитуле) указание следующей информации: название документа, дата выпуска, номер выпуска, фамилия автора, номер страницы и общее число страниц.

Рамки внутренних аудитов качества

Чтобы обеспечить возможность проверки всех аспектов деятельности лаборатории за ограниченный период времени, следует подготовить расширенную таблицу всех лабораторных мероприятий [12].

Аудиторы должны обладать основами знаний в той области, которая проходит аудит, чтобы эффективно исполнять свои обязанности. Поэтому аудиторы должны получить доступ к соответствующей документации до начала проверки, чтобы ознакомиться с принципами и практическими деталями аудируемого анализа.

Вертикальный аудит

Особенно ценным дополнением к детальной проверке процедур в порядке перечисления в контрольном списке является «контрольный анализ» процесса. Он представляет собой «вертикальный аудит» и осуществляется путем анализа в хронологическом порядке всех записей, относящихся к конкретной пробе, от момента доставки ее в лабораторию и проведения аналитических процедур до предоставления результатов в отчете и окончательной ликвидации пробы. Иногда подобный вертикальный аудит называют процессом аудита «от рождения до гибели». В противоположность вертикальному горизонтальный аудит проверяет некую специфическую деятельность лаборатории по результатам ряда анализов; это может быть, например, метод твердофазной экстракции или ВЭЖХ.

При вертикальном типе аудита изучают историю пробы, запрашивают все записи, диаграммы, спектры, расчеты и т. д., которые могут пролить свет на проблемы, не выявленные при «горизонтальном аудите» определенной деятельности [12].

Виды несоответствий

В ходе проверки несовпадение с каким-либо компонентом стандарта (или стандартов) отмечается как несоответствие или заме-

чение. Незначительные нарушения, имеющие небольшое влияние на качество работы в целом, с одной стороны, и, с другой стороны, серьезные нарушения, ставящие под сомнение качество всей работы, представляют собой крайности.

Примеры незначительных нарушений включают ошибки при ведении записей в журналах – исправления не подписаны инициалами, организационная схема устарела, на оборудовании отсутствует этикетка о статусе калибровки, образец сравнения не откалиброван в должный срок и т. д.

К категории серьезных несоответствий относятся сбои системы, не совместимые с требованиями стандарта, которые могут привести к получению недостоверных результатов исследования. Примеры нарушений: отсутствует / не внедрена система контроля документации, отсутствует / не внедрена процедура внутреннего аудита или анализа менеджмента, техническая квалификация персонала недостаточна для проведения конкретных видов анализа, возникают сбои в контроле качества данных исследования.

Серьезным нарушением считается намеренное использование логотипа или маркировки органа аккредитации недолжным образом.

В отчете об аудите GLP содержатся упоминания о любых отклонениях от принципов GLP и прочих недостатках, обнаруженных в процессе проверки. Эти недостатки могут быть незначительными (не влияющими на достоверность результатов исследований, проводимых организацией) или существенными (т. е. способными повлиять на достоверность или стабильность результатов исследования).

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Как вы полагаете, какую информацию следует включить в SOP, WI?

2. Какие аспекты деятельности охватывает руководство по качеству?

3. Составьте на основе примера (приложение 2) руководство по качеству для вашей лаборатории.

4. Перечислите рабочие инструкции и стандартные процедуры, применяемые в вашей лаборатории, которые попадают в сферу действия системы менеджмента качества.

5. Что такое концепция «получения правильного результата с первого раза» и где она внедряется?

6. Перечислите факторы, которые следует принять во внимание при выборе стандарта в вашей лаборатории.

7. Как вы понимаете требования надлежащей лабораторной практики (GLP)?

8. Какие полномочия возлагаются на «научного руководителя» в исследовательской лаборатории?

9. Проведите сравнительный анализ требований GLP и ISO / IEC 17025-2017.

10. Что представляет собой аудит качества?

11. Какие виды аудита вы знаете? Опишите каждый.

12. Для чего проводится аудит качества лаборатории?

13. Кто проводит аудит качества лаборатории?

14. Какие виды программ внутреннего аудита вы знаете?

15. Как проводится обучение аудиторов и кем?

16. Рассмотрите кандидатуры сотрудников вашей лаборатории. Как вы думаете, кто из них сможет работать аудитором, а кто не пригоден для этой должности?

17. Как вы полагаете, какие аспекты деятельности следует проверять в процессе внутреннего аудита?

18. Когда и с какой целью проводится вертикальный аудит?

19. Какие виды несоответствий вы знаете?

20. Существуют ли различия между процессами сертификации и аккредитации?

21. Назовите основные компоненты менеджмента качества.

22. Поясните по рисунку 19 модель системы менеджмента качества. На чем она основана?

23. В чем состоит основная задача GLP?

24. На каких основных фундаментальных представлениях основывается модель делового совершенства EFQM?

25. Поясните термин «лучшая практика».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключении хотелось бы отметить, что основой контроля качества материалов и продуктов в химической технологии является анализ, который выступает главным средством контроля за загрязненностью окружающей среды.

Проблема обеспечения качества продукции, в том числе и материалов в химической технологии, всегда была и остается одной из самых сложных задач, с которыми приходится сталкиваться при производстве химической продукции и проведении химического анализа в надлежащей лабораторной практике.

В пособии выделено семь основных этапов химического анализа, подробно представлен отбор проб газообразных, жидких, твердофазных объектов, а также нефтепродуктов, рассмотрена квалификация оборудования, основы статистики и обработка данных.

Установлено, что система менеджмента качества представляет собой комбинацию менеджмента качества, контроля качества и обеспечения качества. Понятие «контроль качества» и «обеспечение качества» часто смешивают и, к сожалению, используют одно вместо другого.

Действующие международные стандарты требуют, чтобы лаборатория четко документировала все процедуры, гарантировала их правильное выполнение и могла продемонстрировать третьей стороне, что все процедуры проходят контроль и выполняются правильно. Кроме того, рабочие пробы должны получить уникальные идентификационные номера, их необходимо защитить от повреждения до проведения анализа. Также должны быть документированы процедуры, разрешающие окончательную ликвидацию проб.

Данное пособие позволит решить одну из проблем качества результатов анализа, в том числе проблему работы всей химической лаборатории, а именно повысить уровень компетентности лаборатории, которая проверяется при оценке состояния измерений в лаборатории и подтверждается при ее аккредитации. Кроме того, позволит решить задачу химической, аналитической или испытательной лаборатории, заключающуюся в получении достоверных, воспроизводимых, точных результатов качественного и количественного содержания компонентов в анализируемых пробах.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вершинин, В. И. Аналитическая химия / В. И. Вершинин, И. В. Власова, И. А. Никифорова. – Санкт-Петербург : Издательство «Лань», 2019. – 428 с. – Текст : непосредственный.
2. Гайдукова, Б. М. Техника и технология лабораторных работ / Б. М. Гайдукова, С. В. Харитонов. – Санкт-Петербург : Лань, 2020. – 128 с. – Текст : непосредственный.
3. Карпов, Ю. А. Методы пробоотбора и пробоподготовки / Ю. А. Карпов, А. П. Савостин. – Москва : Бином. Лаборатория знаний, 2018. – 243 с. – Текст : непосредственный.
4. Леонов, О. А. Менеджмент качества / О. А. Леонов, Г. Н. Темасова, Ю. Г. Вергазова. – Санкт-Петербург : Лань, 2021. – 180 с. – Текст : непосредственный.
5. Леонов, О. А. Статистические методы в управлении качеством / О. А. Леонов, Н. Ж. Шкаруба, Г. Н. Темасова. – Санкт-Петербург : Лань, 2019. – 144 с. – Текст : непосредственный.
6. Петухова, Л. И. Аналитический контроль технологических процессов / Л. И. Петухова, Е. В. Салимжанова. – Норильск : НИИ, 2015. – 122 с. – Текст : непосредственный.
7. Пикула, Н. П. Метрологическое обеспечение и контроль качества химического анализа / Н. П. Пикула, А. А. Бакибаев, Г. Б. Слепченко. – Томск : Издательство Томского политехнического университета, 2010. – 222 с. – Текст : непосредственный.
8. Причард, Э. Контроль качества в аналитической химии / Э. Причард, В. Барвик. – Санкт-Петербург : Профессия, 2011. – 320 с. – Текст : непосредственный.
9. Трофимов, А. В. Аудит качества / А. В. Трофимов. – Тамбов : Издательство Тамб. гос. техн. ун-та, 2009. – 96 с. – Текст : непосредственный.
10. Шеховцова, Т. Н. Биологические методы анализа / Т. Н. Шеховцова. – Текст : непосредственный // Соросовский образовательный журнал. – Т. 6. – № 11. – 2000. – С. 17–21.
11. Якунина, И. В. Методы и приборы контроля окружающей среды / И. В. Якунина, Н. С. Попов. – Тамбов : Издательство тамбовского государственного технического университета, 2009. – 188 с. – Текст : непосредственный.

12. Янушевская, М. Н. Аудит систем качества и сертификация / М. Н. Янушевская. – Томск : Издательство Томского политехнического университета, 2016. – 103 с. – Текст : непосредственный.

13. ГОСТ 28192-89. Отходы цветных металлов и сплавов. Методы отбора, подготовки проб и методы испытаний : утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 18 июля 1989 г. № 2395 : дата введения 01.01.1991. – Москва : ИПК Издательство стандартов, 2002. – 15 с. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200011168> (дата обращения: 02.12.2021). – Текст : электронный + текст : непосредственный.

14. ГОСТ Р ИСО 7870-2-2015. Статистические методы. Контрольные карты. Часть 2. Контрольные карты Шухарта : утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 6 октября 2015 г. № 1469-ст : дата введения 01.12.2016. – Москва : Стандартиформ, 2019. – 46 с. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200124585> (дата обращения: 02.12.2021). – Текст : электронный + текст : непосредственный.

15. ГОСТ 52361-2018. Контроль объекта аналитический. Термины и определения : утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 22 июня 2018 г. № 354-ст : дата введения 01.09.2019. – Москва : Стандартиформ, 2018. – 16 с. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200159681> (дата обращения: 02.12.2021). – Текст : электронный + текст : непосредственный.

16. ГОСТ Р ИСО 9001-2015 Системы менеджмента качества : утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 28 сентября 2015 г. № 1391-ст : дата введения 01.11.2015. – Москва : Стандартиформ, 2020. – 32 с. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200124394> (дата обращения: 02.12.2021). – Текст : электронный + текст : непосредственный.

17. ГОСТ ISO/IEC 17025-2019. Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий : введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 15 июля 2019 г. № 385-ст : дата введения 01.09.2019. – Москва : Стандартиформ, 2021. – 32 с. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200166732> (дата обращения: 02.12.2021). – Текст : электронный + текст : непосредственный.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Коэффициент Стьюдента для односторонних (α) и двусторонних ($\alpha / 2$) гипотез при заданном числе степеней свободы $df(n - 1)$

$\alpha / 2$	0.50	0.25	0.20	0.15	0.10	0.05	0.025	0.01	0.005	0.001	0.0005
α	1.00	0.50	0.40	0.30	0.20	0.10	0.05	0.02	0.01	0.002	0.001
$df(n - 1)$	SixSigmaOnline.ru										
1	0.000	1.000	1.376	1.963	3.073	6.314	12.71	31.82	63.66	318.31	636.62
2	0.000	0.816	1.061	1.386	1.886	2.920	4.308	6.965	9.925	22.327	31.599
3	0.000	0.765	0.978	1.250	1.638	2.353	3.182	4.541	5.841	10.215	12.924
4	0.000	0.741	0.941	1.190	1.533	2.132	2.776	3.747	4.604	7.173	8.610
5	0.000	0.727	0.920	1.156	1.476	2.015	2.571	3.365	4.032	5.893	6.869
6	0.000	0.718	0.906	1.134	1.440	1.943	2.447	3.143	3.707	5.208	5.959
7	0.000	0.711	0.896	1.119	1.415	1.895	2.365	2.998	3.499	4.785	5.408
8	0.000	0.706	0.889	1.108	1.397	1.860	2.306	2.896	3.355	4.501	5.041
9	0.000	0.703	0.883	1.100	1.383	1.833	2.262	2.821	3.250	4.297	4.781
10	0.000	0.700	0.879	1.093	1.372	1.812	2.228	2.764	3.169	4.144	4.587
11	0.000	0.697	0.876	1.088	1.363	1.796	2.201	2.718	3.106	4.025	4.437
12	0.000	0.695	0.873	1.083	1.356	1.782	2.179	2.681	3.055	3.930	4.318
13	0.000	0.694	0.870	1.079	1.350	1.771	2.160	2.650	3.012	3.852	4.221
14	0.000	0.692	0.868	1.076	1.345	1.761	2.145	2.624	2.977	3.787	4.140
15	0.000	0.691	0.866	1.074	1.341	1.753	2.131	2.602	2.947	3.733	4.073
16	0.000	0.690	0.865	1.071	1.337	1.746	2.120	2.583	2.921	3.686	4.015
17	0.000	0.689	0.863	1.069	1.333	1.740	2.110	2.567	2.898	3.646	3.965
18	0.000	0.688	0.862	1.067	1.330	1.734	2.101	2.552	2.878	3.610	3.922
19	0.000	0.688	0.861	1.066	1.328	1.729	2.093	2.539	2.861	3.579	3.883
20	0.000	0.687	0.860	1.064	1.325	1.725	2.086	2.528	2.845	3.552	3.850
21	0.000	0.686	0.859	1.063	1.323	1.721	2.080	2.518	2.831	3.527	3.819
22	0.000	0.686	0.858	1.061	1.321	1.717	2.074	2.508	2.819	3.505	3.792
23	0.000	0.685	0.858	1.060	1.319	1.714	2.069	2.500	2.807	3.485	3.768
24	0.000	0.685	0.857	1.059	1.318	1.711	2.064	2.492	2.797	3.467	3.745
25	0.000	0.684	0.856	1.058	1.316	1.708	2.060	2.485	2.787	3.450	3.725
26	0.000	0.684	0.856	1.058	1.315	1.706	2.056	2.479	2.779	3.435	3.707
27	0.000	0.684	0.855	1.057	1.314	1.703	2.052	2.473	2.771	3.421	3.690
28	0.000	0.683	0.855	1.056	1.313	1.701	2.048	2.467	2.763	3.408	3.674
29	0.000	0.683	0.854	1.055	1.311	1.699	2.045	2.462	2.756	3.396	3.659
30	0.000	0.683	0.853	1.055	1.310	1.697	2.042	2.457	2.750	3.385	3.646
40	0.000	0.681	0.851	1.050	1.303	1.684	2.021	2.423	2.704	3.307	3.551
60	0.000	0.679	0.848	1.045	1.296	1.671	2.000	2.390	2.660	3.232	3.460
80	0.000	0.678	0.846	1.043	1.292	1.664	1.990	2.374	2.639	3.195	3.416
100	0.000	0.677	0.845	1.042	1.290	1.650	1.984	2.364	2.626	3.174	3.390
1000	0.000	0.675	0.842	1.037	1.282	1.646	1.962	2.330	2.581	3.098	3.300

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Пример содержания руководства по качеству

Содержание руководства по качеству

Раздел 1. Общие положения

1. Термины и определения.
2. Введение и цели.
3. Обзор.
4. Политика качества.
5. Деятельность и область применения.

Раздел 2. Требования к системе менеджмента

6. Общие требования, иерархия и организация.
7. Планирование.
8. Управление документами и записями.
9. Персонал.
 - 9.1. Компетентность.
 - 9.2. Осведомленность.
10. Размещение, лабораторная среда и техника безопасности.
11. Вспомогательные службы.
 - 11.1. Получение проб и почты.
 - 11.2. Хранилища.
 - 11.3. Информационные технологии.
12. Тендеры и контракты.
13. Закупки.
 - 13.1. Процесс закупок.
 - 13.2. Субподрядчики.
14. Связь с заказчиками.
15. Маркетинг, информация и контакты.
 - 15.1. Общение со средствами массовой информации.
 - 15.2. Маркетинг.
16. Анализ событий, корректирующие и предупреждающие действия.
17. Аудит и анализ системы менеджмента.

Раздел 3. Технические требования

18. Прослеживаемость результатов физических и химических измерений
 - 18.1. Неопределенность измерений.
 - 18.2. Идентификация пробы и прослеживаемость данных.
 - 18.3. Выбор и валидация методик.
 - 18.4. Редко используемые методики.
 - 18.5. Валидация программного обеспечения оборудования.
 - 18.6. Валидация программ табличных расчетов.
 - 18.7. Участие в программе РТ, межлабораторных сравнительных испытаниях и обзор результатов.
 - 18.8. Применение образцов для контроля качества и образцов сравнения.
 - 18.9. Применение контрольных карт.

- 18.10. Проверка пригодности системы.
- 19. Хранение и обработка проб и материалов.
 - 19.1. Рабочие пробы.
 - 19.2. Надлежащая лабораторная практика.
 - 19.3. Функционирование и менеджмент программ РТ.
- 20. Оборудование.
 - 20.1. Управление оборудованием для измерений и мониторинга.
 - 20.2. Сертификаты калибровки.
 - 20.3. Калибровка оборудования и мерной стеклянной посуды.
 - 20.4. Исправление ошибок.
- 21. Отбор проб.
- 22. Отчет о результатах.
- 23. Измерение, анализ и процесс улучшения.
- 24. Постоянное улучшение системы.
- 25. Мнения и интерпретации.
- 26. Статистические методы.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Глава 1. Общие принципы контроля качества	5
1.1. Понятия и термины, используемые в области управления качеством	5
1.2. Основные этапы химического анализа	6
1.3. Методы измерения физических величин	8
Глава 2. Пробоотбор и подготовка к анализу	11
2.1. Виды проб	11
2.2. Отбор проб твердофазных объектов	14
2.3. Отбор жидких проб	19
2.4. Отбор проб газов	22
2.5. Транспортировка и хранение проб	23
Глава 3. Проведение измерений и обработка данных	28
3.1. Квалификация оборудования	29
3.2. Утилизация отходов	30
3.3. Обработка данных. Основы статистики	31
3.4. Контрольные карты	35
3.5. Неопределенность измерений	39
Глава 4. Аналитический контроль объекта	44
4.1. Анализ газовых сред	44
4.2. Анализ воды и водных сред	60
4.3. Анализ объектов органической и биохимической природы	68
Глава 5. Менеджмент качества	73
5.1. Система менеджмента качества. Стандарты, до- ступные для лаборатории	73
5.2. Руководство по качеству. Аудит	82
Заключение	88
Список использованной литературы	89
Приложения	91

**Виктория Эдуардовна Суровая
Елизавета Викторовна Черкасова**

**КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА МАТЕРИАЛОВ
В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

Учебное пособие

Редактор О. А. Салтымакова

Подписано в печать 22.12.2021. Формат 60×84/16
Бумага офсетная. Гарнитура «Times New Roman». Уч.-изд. л. 5,9
Тираж ... экз. Заказ

Кузбасский государственный технический университет
имени Т. Ф. Горбачева, 650000, Кемерово, ул. Весенняя, 28
Издательский центр Кузбасского государственного технического
университета имени Т. Ф. Горбачева, 650000, Кемерово, ул. Д. Бедного, 4а