

Экологический контроль: методика измерений содержания зарина и зомана в промышленных выбросах газохроматографическим методом

© 2013. С. Н. Черников, с.н.с., О. Ю. Растегаев, д.х.н., зам. директора, Н. И. Васильченко, к.х.н., в.н.с., В. Е. Субботин, к.х.н., с.н.с., А. О. Малишевский, зав. лабораторией, Государственный научно исследовательский институт промышленной экологии, e-mail: Info@sar-ecoinst.org

Для расширения методической базы экоаналитического контроля технологических процессов уничтожения химического оружия разработана методика газохроматографического определения микроколичеств зарина и зомана в промышленных выбросах на уровне $1,0 \cdot 10^{-6}$ мг/м³. Методика апробирована на реальных объектах экологического контроля.

To expand the methodological framework of eco-analytical control of technological processes of chemical weapons decommission there was developed the technique of gas chromatographic assasment of trace amounts of sarin and soman in industrial emissions at the level of $1,0 \cdot 10^{-6}$ mg/m³. The method was tested on real objects of environmental control.

Ключевые слова: зарин, зоман, промышленные выбросы, экологический контроль, методика измерений, газовая хроматография

Keywords: sarin, soman, industrial emissions, environmental control, measurement techniques, gas chromatography

Необходимым условием эффективного контроля экологических нормативов при осуществлении воздухоохранной деятельности предприятия является наличие методик анализа промышленных выбросов. Ранее были известны методики определения зарина и зомана лишь в природных средах, методики измерения данных веществ в промышленных выбросах отсутствовали [1, 2]. В связи с этим возникла необходимость разработки методик определения названных отравляющих веществ в промышленных выбросах для установления соответствия экологическим и санитарно-гигиеническим нормативам при проведении экологического контроля и мониторинга на объектах по уничтожению химического оружия (УХО).

Основным методом определения зарина и зомана в природных средах является газовая хроматография с пламенно-фотометрическим детектированием [1 – 6]. Ранее пробоотбор атмосферного воздуха осуществлялся с использованием жидкого поглотителя, что не обеспечивало больших скоростей аспирирования, а в качестве детектора применялся пламенно-фотометрический детектор (ПФД) [7, 8]. Следует отметить, что для детектирования зарина и зомана пульсирующий пламенно-фотометрический детектор (ППФД) до последнего времени не использовался.

Целью настоящей работы является разработка методики определения зарина, зомана в промышленных выбросах с использованием высокоселективного ППФД и модифицированного способа пробоподготовки и пробоотбора, обеспечивающего высокие скорости аспирирования.

Экспериментальная часть

Реагенты. Государственные стандартные образцы: ГСО 8246-2003 состава зарина (О-изопропилметилфторфосфонат) с массовой долей основного вещества (91,0–95,0)% с погрешностью аттестованного значения $\pm 1,0\%$, при $P=0,95$, ГСО 8247-2003 состава зомана (О-пинаколилметилфторфосфонат) с массовой долей основного вещества (91,0–95,0)% с погрешностью аттестованного значения $\pm 1,0\%$, при $P=0,95$. Растворители: н-гексан квалификации ч.д.а., спирт этиловый ректификованный ГОСТ 18300-87. Сорбентом служил «Tenax TA» с зернением 60/80 меш.

Аппаратура. В качестве средства измерений использовали газовый хроматограф фирмы «Varian» (США), модель СР – 3800, оборудованный пульсирующим пламенно-фотометрическим детектором (ППФД) с пределом детектирования по фосфору $1 \cdot 10^{-13}$ г/с и кварцевой капиллярной колонкой VF – 5ms

длиной 30 м и внутренним диаметром 0,25 мм с химически привитой фазой (5% дифенилполисилоксан и 95% диметилполисилоксан) толщиной 1,0 мкм, микрошприцы фирмы «Hamelton» (США) вместимостью 10 и 50 мкл, трубчатая печь лабораторного изготовления, обеспечивающая нагрев до температуры 200 °С, пробоотборный патрон лабораторного изготовления.

Условия хроматографирования.

Режим работы инжектора:

- температура (250 ± 1) °С при определении зомана и (220 ± 1) °С при определении зарина;
- без деления потока газа-носителя (гелия) его скорость через колонку постоянно составляла 2,0 см³/мин;
- пульсирующее давление при вводе пробы (30,0) psi;
- время пульсации (0,5) мин.

Режим работы термостата колонок:

- программирование температуры от 50 °С, выдержка 1 мин, до 185 °С при скорости повышения температуры 10 °С/мин, и от 185 °С до 250 °С при повышении температуры со скоростью 25 °С/мин.

Режим работы детектора:

- температура (280 ± 1) °С при определении зомана и (300 ± 1) °С при определении зарина;
- расход воздуха 1 (17,0) см³/мин;
- расход воздуха 2 (10,0) см³/мин;
- расход водорода (14,0) см³/мин;
- задержка интегрирования (4,0) мсек;
- ширина окна интегрирования (10,0) мсек;
- уровень синхронизации (100) мВ.

Отбор проб и подготовка пробы к анализу.

Отбор газовоздушных проб проводился на пробоотборные фторопластовые патроны специальной конструкции, позволяющей разместить патроны в печи для термодесорбции, и заполненные 8 см³ сорбента «Тепак ТА» с зернением 60/80 меш, что обеспечивает объёмную скорость отбора до 30 дм³/мин, в отличие от используемых ранее сорбционных трубок или поглотителей Рихтера, заполняемых жидким поглотителем, обеспечивающих максимальную скорость аспирирования до 10 дм³/мин.

Процедура модифицированного варианта пробоподготовки при определении зарина и зомана в газовоздушных средах заключалась в замене жидкостной десорбции на газо-жидкостную десорбцию при экстракции зарина и зомана из пробоотборного патрона. После пробоотбора в пробоотборный патрон

шприцем добавляли небольшое количество (1±2 см³) гексана, помещали патрон в трубчатую печь, нагретую до температуры 200 °С и подавали инертный газ-носитель (азот или аргон) с объёмной скоростью 100 см³/мин. Газоотводящую трубку, присоединённую к выходу патрона, помещали в коническую пробирку под слой того же растворителя в объёме 2 см³ и проводили десорбцию в течение 30 мин. Образующаяся в патроне газопаровая смесь растворителя и газа-носителя более полно десорбирует вещество. Данный способ нами назван газо-жидкостная термодесорбция. Ориентировочное время термодесорбции 30 минут. Затем отсоединяли трубку, подводящую инертный газ к патрону, и приливали в патрон 1 см³ перегнанного гексана и снова пропускали инертный газ до упаривания раствора в градуированной пробирке до объёма 0,1 см³. Патрон вынимали из трубчатой печи и охлаждали до комнатной температуры в потоке газа (азота). Содержимое пробирки с помощью дозатора переносили в коническую вialsу. Анализ подготовленной пробы выполняли газохроматографическим методом в автоматическом режиме. Указанную процедуру также проводили и при кондиционировании пробоотборных патронов.

Результаты и их обсуждение

Разработан новый вариант термодесорбции микроколичеств зарина и зомана – газо-жидкостная термодесорбция. Газо-жидкостная термодесорбция микроколичеств зарина и зомана была нами исследована методом «введено-найдено». Рассчитаны коэффициенты экстракции для жидкостной десорбции и газо-жидкостной термодесорбции, которые составили 65 и 82% соответственно. На основании полученных результатов был сделан вывод, что газо-жидкостная термодесорбция зарина и зомана имеет количественные преимущества перед жидкостной десорбцией. Кроме того, газо-жидкостная термодесорбция обладает технологическими преимуществами перед жидкостной десорбцией: исключение стадий извлечения и заполнения сорбентом патрона, промывки, сушки сорбента, что повышает технологичность и производительность методики.

Преимуществами предложенного метода пробоподготовки являются: более низкая температура проведения процесса по сравнению со стандартным вариантом термодесорбции в потоке газа-носителя, меньшее число стадий при проведении процесса и как следствие – меньшее время проведения пробопод-

Результаты статистических исследований с учётом коэффициента потерь
(для зарина – 0,6; для зомана – 0,75; $n = 30$, $p = 0,95$)

Зарин			
№ п/п	введено, мг/м ³	найдено, мг/м ³	относительное стандартное отклонение (s_r)
1	$1,00 \cdot 10^{-6}$	$1,03 \cdot 10^{-6}$	0,081
2	$3,70 \cdot 10^{-4}$	$3,56 \cdot 10^{-4}$	0,077
3	$3,00 \cdot 10^{-3}$	$3,10 \cdot 10^{-3}$	0,075
Зоман			
1	$1,00 \cdot 10^{-6}$	$1,11 \cdot 10^{-6}$	0,079
2	$3,70 \cdot 10^{-4}$	$3,34 \cdot 10^{-4}$	0,074
3	$3,00 \cdot 10^{-3}$	$3,08 \cdot 10^{-3}$	0,072

готовки и последующей подготовки пробоотборного патрона.

Обоснование диапазона определяемых концентраций зарина и зомана в промышленных выбросах. При определении диапазонов концентраций для промышленных выбросов предприятий, к которым применены нормы специального проектирования (в т. ч. объекты УХО), учитываются дополнительные требования, а именно: концентрация загрязняющих веществ на источниках выбросов не должна превышать 1 ПДКр.з. Учитывая то обстоятельство, что методики необходимо использовать при расчёте эффективности газоочистных установок (ГОУ), то концентрации на входе в ГОУ и на выходе должны отличаться приблизительно в 100 раз при эффективности очистки 99%, в 20 раз – 95%, 10 раз – 90%, а при значении соответствующего показателя менее 7 раз эффективность очистки составляет уже менее 85%, что для большинства производств является низким показателем и требует применения более совершенных технологий очистки. Кроме того, необходимо измерять опасный уровень концентраций, например, 10 ПДКр.з. Таким образом, нижний диапазон концентраций, определяемых по методике, должен составлять $0,01 \div 0,1$ ПДКр.з., а верхний – $10 \div 50$ ПДКр.з. [9].

Градуировочный график прямолинеен в диапазоне концентраций от $1 \cdot 10^{-6}$ мг/м³ до $3 \cdot 10^{-3}$ мг/м³ и описывается уравнением $y = 9,6115e + 005x$ с коэффициентом корреляции 0,99998 для зарина, а для значений от $1 \cdot 10^{-6}$ мг/м³ до $1 \cdot 10^{-3}$ мг/м³ для зомана описывается уравнением $y = 1,0266e + 006x$ с коэффициентом корреляции 0,99995.

Правильность методики с применением газо-жидкостной термодесорбции микроколичеств зарина и зомана была нами исследована методом «введено – найдено» [10]. Экс-

перимент заключался в том, что в пробоотборный патрон микрошприцем вводили заданное количество зарина, затем прокачивали одинаковый объём чистого воздуха для равномерного распределения зарина в патроне, после чего осуществляли газо-жидкостную термодесорбцию. Данную методологию использовали при определении коэффициентов потерь и набора статистических данных для метрологической аттестации методик (80 опытов). Усреднённые результаты статистических исследований различных концентраций зарина и зомана представлены в таблице.

Таким образом, разработана методика газохроматографического определения микроколичеств зарина и зомана в промышленных выбросах, включающая концентрирование целевого анализата на сорбенте «Тенах ТА», газо-жидкостную термодесорбцию и газохроматографическое определение с использованием капиллярной колонки VF – 5ms и пульсирующего пламенно-фотометрического детектора.

Данная методика апробирована на источниках вентиляционных выбросов объектов по уничтожению УХО и может быть рекомендована для применения в программах экологического контроля.

Литература

1. Рыбальченко И.В. Идентификация токсичных химикатов // РХЖ. 2002. Т. 46. № 4. С. 64–70.
2. Фосфорорганические отравляющие вещества. Свойства и методы определения / О. Ю. Растегаев и др. Саратов: изд-во ООО «Фиеста-2000», 2009. 219 с.
3. Popiel S., Sankowska M. Determination of chemical warfare agents and related compounds in samples by solid-phase microextraction with gas chromatography environmental // Journal of Chromatography. 2011. № 1218. P. 8457–8479.

4. Terzic O., Swahn I., Cretu G., Palit M., Mallard G. Gas chromatography-full scan mass spectrometry determination of traces of warfare agents and their impurities in air samples by inlet based thermal desorption of sorbent tubes // Journal of Chromatography A. 2012.

5. Новиков С.В. Аналитическое сопровождение работ по ликвидации химического оружия // РХЖ. 2007. Т. LI. №2. С. 109–118.

6. Станьков И.Н., Сергеева А.А., Деревягина И.Д., Коновалов К.В. Газохроматографическое определение микроколичеств зарина, зомана и О-изобутилового-S-2-(N,N-диэтиламино)-этилового эфира метилтиофосфоновой кислоты (вещества типа Vх) в воде // ЖАХ. 2003. Т. 58. № 2. С. 182–186.

7. Уткин А.Ю., Ситников В.Б., Станьков В.Б., Сергеева А.А., Ярова В.А., Самофалова Н.Н., Деревягина

на И.Д., Морозова О.Т., Мылова С.Н., Поташова И.В. МВИ массовой концентрации зарина в атмосферном воздухе населённых мест газохроматографическим методом. МВИ № 031-01-133-05.

8. Уткин А.Ю., Ситников В.Б., Сергеева А.А., Ярова В.А., Самофалова Н.Н., Деревягина И.Д., Морозова О.Т., Мылова С.Н., Поташова И.В. МВИ массовой концентрации зомана в атмосферном воздухе населённых мест газохроматографическим методом. МВИ № 031-01-133-05.

9. Растегаев О.Ю. Общие принципы обоснования диапазонов измерений аналитических методик для использования в экологической сфере // Заводск. лаб. Диагностика материалов. 2011. № 4. Т. 77. С. 73–76.

10. РМГ 61-2003. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа.

УДК 543.05

Высококчувствительное хромато-масс-спектрометрическое определение эфиров *o*-фталевой кислоты в воде различного происхождения

© 2013. В. А. Крылов, д.х.н., зав. кафедрой, В. В. Волкова, аспирант, Нижегородский госуниверситет им. Н. И. Лобачевского, e-mail: k658995@mail.ru, ragy100@yandex.ru

Проведён анализ водных образцов различного происхождения на содержание диалкилфталатов с использованием разработанного авторами впервые в России высококчувствительного хромато-масс-спектрометрического определения с жидкофазным микроэкстракционным концентрированием с ультразвуком. Проведено сравнение эффективности разработанного метода с другими методами. Авторами достигнуты пределы обнаружения пяти *o*-фталатов на уровне 10^{-5} – 10^{-6} мг/л.

The analysis of water samples of different origin on the content of dialkylphthalates was carried out with use of high-sensitive gas-chromatographic-mass-spectrometric assessing with liquid-phase microextraction preconcentration with ultrasound that has been developed by the authors for the first time in Russia. The capabilities of the method were compared with other methods, described in the literature. The limits of detection at the level 10^{-5} – 10^{-6} mg·l⁻¹ were reached by the author.

Ключевые слова: анализ воды, хромато-масс-спектрометрия, жидкостная микроэкстракция, эфиры *o*-фталевой кислоты

Keywords: analysis of water, gas-chromatography-mass-spectrometry, liquid-phase microextraction, *o*-phthalic acid esters

Введение

Диалкилфталаты – это наиболее распространённые пластификаторы для полимеров, в воду они обычно попадают из материала упаковочной тары. Попадая из воды в организм человека, эти соединения способны вызывать ряд серьёзных заболеваний, в том числе онкологических.

Эфиры *o*-фталевой кислоты (диалкилфталаты) опасны для здоровья человека в низких концентрациях, поэтому для определения диалкилфталатов в воде наиболее часто используют хромато-масс-спектрометрию, так как этот метод позволяет добиться наибольшей чувствительности анализа (пределы обнаружения на уровне 10^{-3} – 10^{-4} мг/л). Ещё больше повысить чувствительность (до 10^{-5} –