

ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ЗАРАЖЕННОСТИ ВОЗДУХА ОТРАВЛЯЮЩИМИ ВЕЩЕСТВАМИ

С.В. Новиков

ФГУ «27 Научный центр МО РФ»

Излагаются обобщенные данные об аналитических методах, реализованных в методиках выполнения измерений, используемых при проведении химико-аналитического контроля зараженности воздуха в ходе сопровождения работ по ликвидации химического оружия.

Summary data about analytical methods implemented in analytical procedures, used when carrying out the chemical analytical control of air contamination with chemical warfare agents in the course of support of the work on chemical weapon destruction, are presented.

В условиях усиливающегося негативного влияния химических факторов на население, производственную и социальную инфраструктуру, экологическую систему, увеличения риска возникновения чрезвычайных ситуаций, в том числе вследствие террористических актов, на химически опасных объектах, представляющих возрастающую угрозу жизнедеятельности человека, в Основах государственной политики в области обеспечения химической и биологической безопасности Российской Федерации на период до 2010 года и на дальнейшую перспективу [1] определено, что одной из задач государственной политики в области обеспечения химической безопасности является внедрение современных методик и оборудования для осуществления контроля за содержанием токсичных веществ в окружающей среде.

Решение проблемы контроля степени зараженности воздуха опасными химическими веществами (ОХВ) в настоящее время осуществляется с использованием имеющихся технических средств химико-аналитического контроля (ХАК) и соответствующего методического обеспечения. Однако решить ее на существующем техническом оснащении и с методическим обеспечением, как показывает практика, в полной мере не представляется возможным.

В этих условиях видится целесообразным проведение обзора используемых аналитических методов, способов и приемов, реализованных в аттестованных методиках выполнения измерений (МВИ), при проведении ХАК зара-

женности воздуха отравляющими веществами (ОВ) в ходе сопровождения работ по ликвидации химического оружия (ХО).

Среди множества известных биохимических аналитических реакций для обнаружения ОВ практическое применение нашла лишь реакция ингибирования фосфорорганическими ОВ (ФОВ) природных ферментов класса холинэстераз в различных модификациях [2]. Суть реакции заключается в измерении активности фермента, которая снижается при ингибировании ОВ. При этом проводят измерения активности определенного количества фермента до и после его контакта с исследуемым раствором. В качестве фермента используются ацетилхолинэстераза из эритроцитов крови человека [3], пропионилхолинэстераза из мозговой ткани тихоокеанского кальмара [4], бутирилхолинэстераза сыворотки крови лошади [5]. Для регистрации аналитического эффекта часто применяются визуально-колориметрические [6], фотоколориметрические [7], люминесцентные [8] и электрохимические [9] методы.

Известно, что продукты деструкции ФОВ, другие фосфорорганические соединения и тяжелые металлы в той или иной степени также являются ингибиторами холинэстераз, что может завышать результаты измерений концентраций целевых веществ.

Отбор проб осуществляют путем пропускания анализируемого воздуха через поглотительное устройство, содержащее раствор соляной кислоты – при контроле зараженности заринном

[10] и зоманом [11], или дистиллированную воду – в случае вещества типа Vx [3]. Измерения массовых концентраций ФОВ в аналитической пробе проводят по остаточной ферментативной активности холинэстеразы при реакции гидролиза субстрата ацетилтиохолина. Выделяющийся при этом тиохолин определяют фотометрически по окраске, образующейся при реакции тиолдисульфидного взаимодействия тиохолина с окислительно-восстановительным индикатором. Чувствительность определения зарина в аналитической пробе с использованием пропионилхолинэстеразы, 5,5'-дитио-бис(2-нитробензойной кислоты) в качестве индикатора, при измерении оптической плотности на длине волны 440 нм составляет 3×10^{-8} мг/см³ [10], а зомана при тех же условиях – 6×10^{-9} мг/см³ [11]. При использовании ацетилхолинэстеразы, 4,4'-динитродифенилдисульфида в качестве индикатора, при измерении оптической плотности на длине волны 412 нм достигается чувствительность определения в аналитической пробе вещества типа Vx 2×10^{-9} мг/см³ [12].

Несмотря на то, что данный биохимический метод недостаточно селективен по отношению к контролируемым веществам, он все же высоко специфичен относительно «мишени» воздействия, что востребовано при определении «интегральной» степени опасности объектов технологической и окружающей среды для жизни и здоровья человека.

Из всего разнообразия видов хроматографии, известных к настоящему времени, при проведении ХАК в ходе сопровождения работ по ликвидации ХО используются методы газодсорбционной и газожидкостной хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией и другими методами детектирования.

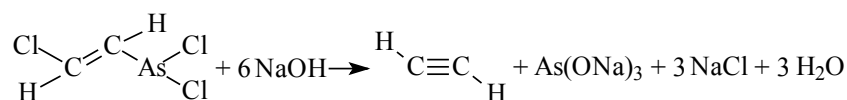
Наличие в составе молекул ОВ и продуктов их деструкции ряда гетероатомов, таких как фосфор, сера, хлор, для детектирования подлежащих контролю веществ наряду с универсальным пламенно-ионизационным детектором (ПИД) делает возможным применение специфичных детекторов, таких как: электронозах-

ватный (ЭЗД), атомно-эмиссионный (АЭД), термоионный (ТИД), пламенно-фотометрический (ПФД) и относительно новый пульсирующий пламенно-фотометрический (ППФД). В пульсирующем ПФД, в отличие от «классического» ПФД, где пламя горит постоянно, а излучение регистрируется на определенной длине волны, характерной для определяемого элемента, применяется несколько иной принцип. Электрический импульс для поджига пламени подается с определенной частотой. После подачи импульса фотоэлектронный умножитель регистрирует сигнал через определенное время, характерное для начала эмиссии света определяемого элемента. Изменяя время регистрации сигнала фотоэлектронным умножителем, можно настроить ППФД как на фосфор и серу, так и на азот и мышьяк.

Особое место при контроле зараженности воздуха занимает проблема анализа люизита и продуктов его деструкции газохроматографическим методом в связи с их термической нестабильностью. Люизит (2-хлорвинилдихлорарсин) может существовать в виде двух стереоизомеров: *транс*-изомер содержится в люизите приблизительно в количестве 90% и он наиболее токсичен, *цис*-изомер – в количестве 10%. Температура кипения люизита, представляющего всегда смесь двух стереоизомеров, при 760 мм рт. ст. 190°C с разложением [13]. Поэтому определить 2-хлорвинилдихлорарсин газохроматографическим методом напрямую можно только при больших концентрациях.

Для определения низких концентраций люизита и продуктов его деструкции в практике хроматографического анализа нашли применение два направления, связанные с переводом этих веществ в удобную для газохроматографического разделения форму.

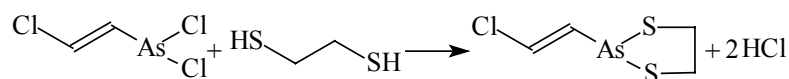
Первое направление основано на реакции «расщепления» люизита щелочами. Изомеры люизита реагируют с щелочами различно. При действии водных растворов щелочей *транс*-изомер количественно разлагается до ацетилена и соли мышьяковистой кислоты [13]:



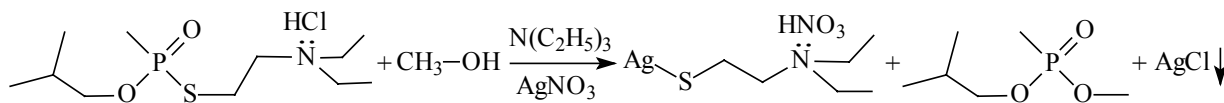
Эта реакция протекает без нагрева при действии даже разбавленных растворов едкого натра.

Цис-изомер люизита превращается растворами щелочей при обычной температуре в натриевую соль *цис*-2-хлорвинилмышьяковистой кислоты, которая при 80°C разлагается щелочами с образованием хлористого винила и соли мышьяковистой кислоты [13].

При хроматографическом определении люизита по ацетилену действием щелочей на холоду *цис*-изомер не обнаруживается. Однако применение метода абсолютной градуировки по контролируемому веществу позволяет преодолеть этот недостаток варианта конверсии люизита и продуктов его деструкции в ацетилен.



Вещество типа Vx обладает несколькими реакционными центрами и при хроматографировании с использованием полярной неподвижной фазы имеет высокую степень сорбции, что приводит к размыванию хроматографического пика. Для повышения предела определения этого ОВ хроматографическим методом, с использованием полиэтиленгликоля в качестве неподвижной фазы, предложено [14, 15] предварительно переводить его в более летучее производное – О-изобутил-О-метилметилфосфонат, и измерения проводить по деривату.



После охлаждения раствора его аликвоту микрошприцем вводят в испаритель хроматографа.

Особенностью способа, предусматривающего дериватизацию вещества типа VX до О-изобутил-О-метилметилфосфоната, является то, что градуировочную зависимость измерений газохроматографическим методом можно устанавливать как с использованием самого вещества типа Vx, так и с использованием О-изобутил-О-метилметилфосфоната. В последнем случае значительно снижается риск поражения ОВ персонала лаборатории.

Второе направление дериватизации люизита основано на замещении атомов хлора при мышьяке. Анализ литературных данных, связанных с хроматографическим анализом не только люизита, но и других мышьяксодержащих токсичных химикатов, показал, что в качестве дериватирующих агентов используются соединения, имеющие геминальные димеркаптогруппы.

Из всего разнообразия агентов для дериватизации мышьяксодержащих токсичных химикатов в практике ХАК за содержанием люизита на объектах по хранению и уничтожению ХО широко используется только 1,2-этандитиол, образующий при реакции с люизитом 2-(2-хлорвинил)-1,3,2-дитиаарсолан:

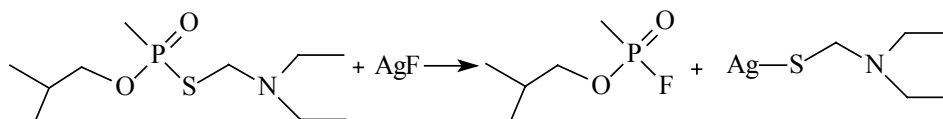
Процедура дериватизации вещества типа Vx до О-изобутил-О-метилметилфосфоната сводится к следующему. Гексановый экстракт из пробы подконтрольного объекта упаривают досуха в токе азота. Для предотвращения потери вещества типа Vx при упаривании его предварительно переводят в хлоргидрат. К сухому остатку приливают порции растворов азотно-кислого серебра и триэтиламина в метаноле и при температуре 60°C проводят дериватизацию вещества типа Vx с образованием О-изобутил-О-метилметилфосфоната:

При контроле зараженности воздуха применяются два основных способа пробоотбора: абсорбция в растворитель и адсорбция на сорбент. При отборе проб в растворитель пробоподготовка сводится к концентрированию компонентов и, при необходимости, дериватизации. Для извлечения контролируемых веществ с сорбента используется или экстракция растворителем с последующими процедурами пробоподготовки как при абсорбции в растворитель или десорбции под действием температуры в газовую среду с непосредственным вводом в хроматогра-

фическую колонку. В некоторых случаях используются и смешанные схемы пробоотбора и пробоподготовки.

При отборе проб воздуха методом адсорбции в качестве поглотителя, за редким исключением, используется полимерный сорбент на основе 2,6-дифенил-*n*-фениленоксида (Тенах ТА). Проведенные исследования [16, 17] показали, что данный сорбент по отношению к низким концентрациям иприта, зарина, зомана, О,О'-диизопропилметилфосфоната, О,О'-дипинаколилметилфосфоната и О,О'-диизобутилметилфосфоната обладает сорбционными характеристиками, позволяющими количественно проводить как их сорбцию на стадии пробоотбора, так и десорбцию в газовую среду под действием температуры. В связи с высоким значением предельной теплоты адсорбции и низким значе-

нием стандартной энтропии адсорбции вещества типа Vx сорбентом Тенах ТА не удастся количественно десорбировать его даже при температуре, близкой к температуре кипения. В этой связи для применения способа термодесорбционного ввода пробы в хроматограф вещество типа Vx необходимо перевести в более летучую форму. Такими характеристиками обладают О-изобутил-О-метилметилфторфосфонат и О-изобутилметилфторфосфонат. Однако получить удовлетворительные результаты при дериватизации вещества типа Vx непосредственно на сорбенте с последующим вводом пробы в хроматограф термодесорбционным методом не удалось. Поэтому [18] был использован прием отбора пробы воздуха с предварительной дериватизацией фторидом серебра до О-изобутилметилфторфосфоната:



Такой способ применяется при контроле за содержанием вещества Vx в воздухе на объектах по уничтожению ХО в США [19]. На стадии пробоотбора вещество типа Vx в установленной перед сорбентом насадке с фторидом серебра дериватизируют до О-этилметилфторфосфоната, а уже дериват улавливают сорбентом.

При газохроматографическом анализе ОВ и продуктов их деструкции используют капиллярные хроматографические колонки со слабополярной и полярной неподвижными фазами. При использовании капиллярных колонок хроматографическое разделение проводят в режиме с программированием температуры. При определении методом газо-адсорбционной хроматографии ацетилена, получаемого при конверсии люизита, на стадии пробоподготовки, наряду с насадочными колонками, заполненными сорбентом полисорб-1, используются и капиллярные колонки с Al_2O_3 . При использовании насадочных колонок хроматографическое разделение проводят в изотермическом режиме, а капиллярных – с программированием температуры.

При отборе проб атмосферного воздуха методом абсорбции в растворитель в качестве поглотительного раствора для анализа газохрома-

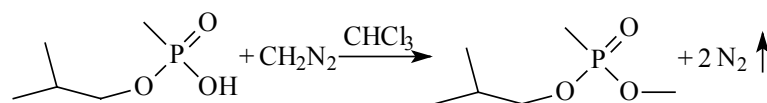
тографическим методом с ПФД на содержание зарина [20] и зомана [21] используют водный раствор этиленгликоля, подкисленный до $\text{pH} = 3$, а для анализа на содержание вещества типа Vx [14] – водный раствор ортофосфорной кислоты (10%). Реэкстракцию зарина из поглотительного раствора проводят этилацетатом, а зомана – гексаном в присутствии высаливателя – серноокислого аммония. Вещество типа Vx дериватизируют до О-изобутил-О-метилметилфосфоната. Хроматографическое разделение проводят на капиллярной колонке с полярной неподвижной фазой. Для повышения предела детектирования [21] за счет увеличения объема хроматографируемого экстракта ввод пробы в испаритель хроматографа осуществляют в режиме накопления на «холодной» (40°C) капиллярной колонке, порциями по 2 мм^3 экстракты вводят в испаритель хроматографа $5 \div 7$ раз с интервалом 10 с. В [14] для повышения чувствительности предложен другой способ. Аликвоту экстракта с дериватом вещества типа Vx объемом 25 мм^3 вводят в стеклянную сорбирующую трубку, заполненную кварцевым песком (зернение $0,25 \text{ мм}$). Сорбирующую трубку помещают в термодесорбер и десорбируют О-изобутилметилфторфосфонат при температуре

300°C с непосредственным вводом в хроматографическую колонку. Содержание зарина в атмосферном воздухе газохроматографическим методом с ТИД [20] в диапазоне $1 \times 10^{-7} \div 2 \times 10^{-6}$ мг/м³ определяют при объеме отбираемой пробы 600 дм³. Для определения газохроматографическим методом с ПФД содержания зомана [21] в атмосферном воздухе в диапазоне концентраций $5 \times 10^{-8} \div 1 \times 10^{-6}$ мг/м³ отбирают пробу объемом 720 дм³, а для определения вещества типа Vx [14] в пределах $2,5 \times 10^{-8} \div 5 \times 10^{-7}$ мг/м³ – 1200 дм³.

Измерения массовых концентраций ФОВ в пробах воздуха рабочей зоны [22–25] выполняют методом их предварительного концентрирования на сорбенте Tenax TA, помещенном в сорбционные патроны длиной 10 см. При отборе проб для анализа на содержание вещества типа Vx [18, 26] применяют стадию его предварительной дериватизации до О-изобутилметилфторфосфоната по схеме, описанной выше. Извлечения компонентов сконцентрированных проб проводят методом термодесорбции при температуре 220°C, повторной

сорбции на концентрирующей трубке с тем же сорбентом, охлаждаемой до 40°C, и повторной термодесорбции при температуре 260°C с непосредственным вводом в капиллярную колонку со слабополярной неподвижной фазой. Объем отбираемых проб воздуха рабочей зоны составляет 20 дм³, что вполне достаточно для измерения газохроматографическим методом с ПФД содержания зарина в концентрациях от 1×10^{-5} мг/м³, зомана – 5×10^{-6} мг/м³ и вещества типа Vx – 3×10^{-6} мг/м³.

Полярные продукты деструкции ФОВ в связи со своей низкой летучестью не могут быть подвергнуты прямому хроматографическому количественному анализу. Поэтому количественное определение содержания О-изобутилметилфосфоната в атмосферном воздухе газохроматографическим методом с ППФД проводят по его метилому эфиру [27], образующемуся после предварительной дериватизации. Метилирование О-изобутилметилфосфоната с образованием О-изобутил-О-метилметилфосфоната проводят диазометаном в среде хлороформа:



Следует отметить, что диазометан не только токсичен, но и взрывоопасен, что требует особых мер безопасности при работе с ним. Отбор проб воздуха объемом 100 дм³ проводят на комбинированный фильтр, состоящий из двух слоев фильтра полотняного Петрянова ФПП-15-1,7 и двух слоев плотной хлопчатобумажной ткани. О-изобутилметилфосфонат с комбинированного фильтра экстрагируют изопропанолом и дериватизируют диазометаном. Хроматографический анализ проводят на капиллярной колонке с полярной неподвижной фазой в режиме программирования температуры от 40°C (1 мин) до 185°C со скоростью 15°C/мин. Диапазон измеряемых концентраций О-изобутилметилфосфоната в атмосферном воздухе составляет $1 \times 10^{-4} \div 3$ мг/м³.

Хромато-масс-спектрометрический (ХМС) метод широко применяется не только для идентификации токсичных химикатов [28], но и для их количественного определения. В практи-

ке ХАК ОВ и продуктов их деструкции ХМС метод используют в режиме электронной ионизации со сканированием как диапазона масс (SCAN), так и выбранных ионов (SIM). В режиме SIM масс-спектрометр не сканирует весь диапазон масс, а четко настраивается на регистрацию 2–4 ионов с заданными значениями m/z. В случае режима SIM, по сравнению с режимом SCAN, достигается выигрыш в чувствительности на 2–3 десятичных порядка. Хроматографическое разделение проводят на капиллярных колонках со слабополярной неподвижной фазой в режиме программирования температуры.

Для измерения содержания продуктов деструкции ФОВ – О,О'-диизопропилметилфосфоната, О,О'-диизобутилметилфосфоната, О,О'-дипинаколилметилфосфоната в воздухе рабочей зоны ХМС методом в режиме SIM [29–31] в диапазоне концентраций $1 \times 10^{-4} \div 1 \times 10^{-1}$ мг/м³ достаточно отобрать 1 дм³ на сорбент Tenax TA.

Извлечение компонентов пробы с сорбента проводят методом термодесорбции с непосредственным вводом пробы в хроматографическую колонку. При количественном анализе О,О'-диизопропилметилфосфоната в качестве основного выбирают ион с m/z 97, в качестве подтверждающих – ионы с m/z 79, 123, 139, О,О'-диизобутилметилфосфоната в качестве основного – ион с m/z 97, в качестве подтверждающих – ионы с m/z 110, 137, 153, О,О'-дипинаколилметилфосфоната в качестве основного – ион с m/z 123, в качестве подтверждающих – ионы с m/z 85, 97, 124. Определения массовых концентраций продуктов деструкции ФОВ производят методом абсолютной градуировки.

Измерения массовой концентрации иприта газохроматографическим методом с ПИД в воздухе рабочей зоны [32] выполняют путем его предварительного концентрирования на сорбенте Tenax TA из 25 дм³ исследуемого воздуха с последующей десорбцией в термодесорбере при температуре 280°C и непосредственном вводе пробы в хроматографическую колонку. Разделение смеси проводят на капиллярной колонке со слабополярной неподвижной фазой при программировании температуры от 50°C до 290°C со скоростью 10°C/мин. Диапазон измерения содержаний иприта составляет $1,4 \times 10^{-4} \div 2 \times 10^{-3}$ мг/м³.

Для определения концентрации иприта в воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе газохроматографическим методом с ЭЗД предложены МВИ [32, 34], предусматривающие отбор проб (30 дм³) в динамическом режиме методом абсорбции на апиезон L (0,5%), нанесенный на сорбент силохром С-120, при объемной скорости 10 дм³/мин. Сконцентрированные вещества из сорбента извлекают гексаном. Хроматографический анализ экстракта при определении иприта в воздухе рабочей зоны [35] проводят с использованием насадочной колонки (2 м), заполненной сорбентом инертоне-супер со слабополярной неподвижной фазой в изотермическом режиме при температуре 145°C. Температура ПИД – 250°C, испарителя – 190°C. Для повышения чувствительности хроматографического анализа за счет ускорения процесса испарения пробы с развернутой поверхности вкладыш испарителя хроматографа заполняют стеклянной крошкой (зернение 0,2 мм). Диапазон изме-

ряемых концентраций иприта составляет $1 \times 10^{-4} \div 2 \times 10^{-3}$ мг/м³.

Замена насадочной колонки на капиллярную и увеличение объема вводимой в хроматограф пробы до 3 мм³ [35] привели к снижению предела измерения иприта газохроматографическим методом с ЭЗД в растворе гексана до 1×10^{-5} мг/см³, что позволило сократить объем отбираемой пробы до 10 дм³ без потери предела определения иприта в воздухе рабочей зоны.

Для выполнения требований по пределу измерения иприта в атмосферном воздухе населенных мест до значения ориентировочного безопасного уровня воздействия (ОБУВ) – 2×10^{-6} мг/м³ – в [34] были изменены условия хроматографического анализа с ЭЗД: используют капиллярную колонку с неподвижной фазой средней полярности в режиме программирования температуры от 40°C (3 мин) до 160°C со скоростью 5°C/мин. В качестве газа-носителя и поддувочного газа – смесь метана (5%) в аргоне. Ввод пробы в испаритель повышенного объема (10 мм³) осуществляют в режиме накопления на «холодной» (40°C) колонке: за короткий промежуток времени порции пробы по 1 мм³ последовательно вводят в испаритель, работающий без деления потока.

АЭД в сопряжении с газовым хроматографом применяют при анализе иприта в режиме регистрации сигнала на длине волны 181,4 нм, характерной для излучения серы в сверхвысокочастотной гелиевой плазме, с использованием в качестве дополнительных газов-реагентов водорода и кислорода. Из воздуха рабочей зоны иприт адсорбируют на сорбент Хромосорб-102 с последующей экстракцией гексаном [36]. Хроматографическое разделение проводят на капиллярной колонке со слабополярной неподвижной фазой в режиме программирования температуры от 60°C до 200°C со скоростью 10°C/мин. Высокая чувствительность АЭД по сере позволяет определять иприт в растворе гексана с концентрацией от 5×10^{-6} мг/см³. Диапазон измерений иприта в воздухе рабочей зоны $1,4 \times 10^{-5} \div 1,4 \times 10^{-4}$ мг/м³.

Измерения концентраций иприта в пробах воздуха рабочей зоны [37] и промышленных выбросов [38] газохроматографическим методом с ПФД выполняют путем его предварительного концентрирования на сорбенте Tenax TA,

помещенном в сорбционные патроны. Извлечение компонентов проб проводят методом термодесорбции, повторной сорбции на концентрирующей трубке с тем же сорбентом, охлаждаемой до 40°C, и повторной десорбции с непосредственным вводом в капиллярную колонку со слабополярной неподвижной фазой. Диапазон измерений концентраций иприта в воздухе рабочей зоны при отборе до 5 дм³ со скоростью 1 дм³/мин составляет $1,6 \times 10^{-4} \div 2 \times 10^{-1}$ мг/м³ [37]. Увеличение внутреннего диаметра сорбционного патрона с 0,4 см [37] до 0,6 см [38] позволяет повысить скорость аспирации газовой смеси до 5 дм³/мин без потери эффективности сорбции.

Люизит определяют газохроматографическим методом с ПИД после его конверсии до ацетилена. Процедура конверсии люизита до ацетилена во всех рассмотренных МВИ идентична и заключается в следующем: внесение подготовленной пробы (поглотительный раствор, сорбент) в стеклянную емкость, внесение раствора гидроксида натрия (30%), перемешивание в течение определенного периода времени (6÷30 мин) и отбор газовой фазы (1÷2 см³) для хроматографического анализа.

Для анализа на содержание люизита в воздухе отбор проб производят в 0,1 N раствор соляной кислоты, содержащий 2,2% триэтанолamina. При контроле за загрязнением люизитом воздуха рабочей зоны отбирают 150 дм³ [39] и 600 дм³ – при контроле атмосферного воздуха [40]. Для удаления ацетилена, абсорбированного из воздуха, через поглотительный раствор пропускают 150 дм³ «чистого» воздуха. Минимально измеряемая концентрация люизита в поглотительном растворе при использовании насадочной колонки составляет 5×10^{-6} мг/см³ [39], тогда как при использовании капиллярной – 1×10^{-7} мг/см³ [40].

Все рассмотренные МВИ люизита хроматографическим методом с ПИД, реализующие способ конверсии его до ацетилена, обеспечивают чувствительность на уровне санитарно-химических норм. Однако данный способ не исключает вероятность получения ложного положительного результата при загрязнении пробы веществами, способными при щелочном гидролизе выделять ацетилен. К таким веществам относятся и продукты деструкции люизита.

По причине термической нестабильности люизита [13] метод термодесорбционного ввода пробы в хроматографическую колонку для его измерения не применяется. Проведенные исследования с целью отработки способа дериватизации люизита до тиопроизводного непосредственно на сорбенте сорбционного патрона с последующим термодесорбционным вводом пробы показали [17], что потери составляют до 30%, а получаемые результаты не стабильны. Для измерения содержания люизита в выбросах на уровне ОБУВ в атмосферном воздухе – 2×10^{-6} мг/м³ – предложены МВИ [41, 42], предусматривающие отбор проб газовой смеси на сорбент Терах ТА, проведение дериватизации люизита в растворе и ввод его аликваты в испаритель хроматографа. Для извлечения люизита с сорбента применяют два способа. Так, в [42] стадия экстракции люизита совмещена с его дериватизацией. Сорбент извлекают из сорбционного патрона, прибавляют 1,2-этандитиол в гексане (0,1 мг/см³) и обрабатывают ультразвуком. Диапазон измерений концентраций люизита в промышленных выбросах [42] – $1 \times 10^{-6} \div 1 \times 10^{-3}$ мг/м³. Отбор проб газовой смеси (900 дм³) осуществляют на три параллельно соединенных сорбционных патрона, аналогичных используемым при определении иприта в промышленных выбросах [38], что позволяет поддерживать суммарный (через три патрона) объемный расход 15 дм³/мин без потери эффективности сорбции люизита.

Другой способ, реализованный в [42], предусматривает использование пробоотборного патрона лабораторного изготовления, заполненного двумя слоями чистого кварца (зерно 0,25÷0,5 мм) и слоем сорбента Терах ТА. Через патрон аспирируют газоздушную смесь со скоростью 10 дм³/мин в течение 50 мин. Пробоотборный патрон помещают в электропечь (200°C) и пропускают через него газообразный N₂ (0,1 дм³/мин). Газовая смесь через фторопластовую трубку (1 мм) с десорбированными компонентами пробы поступает в пробирку с раствором 1,2-этандитиола (0,25% об.) в гексане (2 см³), где происходит абсорбция и дериватизация люизита. Процедуры переноса пробы и дериватизации люизита, совмещенные с упариванием до объема 0,2 см³, проводят в течение 50 мин. Полученный раствор анализируют газо-

хроматографическим методом с использованием ППФД. Диапазон измеряемых концентраций люизита составляет $2 \times 10^{-5} - 4 \times 10^{-2}$ мг/м³.

МВИ массовых концентраций иприта и люизита в промышленных выбросах газохроматографическим методом [38, 42] предполагают использование не только пламенно-фотометрического, но масс-селективного детектирования, что обеспечивает высокую степень достоверности их идентификации. Масс-селективное детектирование проводят в режиме SIM. При количественном анализе иприта в качестве основного выбирают ион с m/z 109, а в качестве подтверждающих – ионы с m/z 158, 123, 63. При количественном анализе 2-(2-хлорвинил)-1,3,2-дифенилэтанона, деривата люизита, основной ион с m/z 165, в качестве подтверждающих – ионы с m/z 200, 228, 107.

В статье приведены данные о наиболее распространенных аналитических методах, способах и приемах, которые используют при проведении ХАК за степенью зараженности воздуха ОВ и продуктами их деструкции в ходе сопровождении работ по ликвидации ХО. Эти данные могут быть полезны при дальнейшем совершенствовании существующих и разработке новых аналитических методик достоверного и высокочувствительного определения и других ОХВ в воздухе.

Автор благодарит специалистов НТЦ Федерального управления по безопасному хранению и уничтожению ХО, ОАО ФНТЦ «Инверсия», ФГУП ГосНИИОХТ, Саратовского ВИ РХБЗ за оказанную помощь в подготовке статьи.

Список литературы

1. Основы государственной политики в области обеспечения химической и биологической безопасности Российской Федерации на период до 2010 года и на дальнейшую перспективу: утв. Президентом РФ В.В. Путиным 04.12.2003 г. (П. 2149). – М., 2003. – 17 с.
2. Гайнуллина, Э.Т. Ж. Всес. хим. о-ва. – 1970. – XV, № 5. – С. 553.
3. МВИ массовой концентрации вещества типа Vx в воздухе рабочей зоны ферментативным методом (№ 031-01-156-05). – М.: ГосНИИОХТ, 2005. – 25 с.
4. МВИ массовой концентрации зомана в воздухе рабочей зоны ферментативным методом (№ 031-01-017-00). – М.: ГосНИИОХТ, 2000. – 13 с.
5. Веткин, Д.О., Власкин, Д.Н., Гайнуллина, Э.Т., Рыжиков, С.Б., Таранченко, В.Ф. Бюл. эксперим. биол. и мед. – 2005. – № 2. – С. 234–236.
6. Франке, З., Франц, П., Варнке, В. Химия отравляющих веществ. Т. 2. – М.: Химия, 1973. – 293 с.
7. Гайнуллина, Э.Т., Кондратьев, К.В., Рыжиков, С.Б., Таранченко, В.Ф. Бюл. эксперим. биол. и мед. – 2006. – № 11. – С. 235–237.
8. Лакович, Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии. – М.: Мир, 1986. – 496 с.
9. Guilbault, G. Anal. Biochem. – 1963. – Vol. 5. – P. 208.
10. МВИ массовой концентрации зарина в атмосферном воздухе населенных мест ферментативным методом (№ 031-01-143-05). – М.: ГосНИИОХТ, 2005. – 25 с.
11. МВИ массовой концентрации зомана в атмосферном воздухе населенных мест ферментативным методом (№ 031-01-144-05). – М.: ГосНИИОХТ, 2005. – 24 с.
12. МВИ массовой концентрации вещества типа Vx в атмосферном воздухе населенных мест ферментативным методом (№ 031-01-142-05). – М.: ГосНИИОХТ, 2005. – 23 с.
13. Кнулянец, И.Л., Мокеев, Н.Н., Петров, К.А. Химия отравляющих веществ. В 2 т. Т. 1. – М.: ВАХЗ, 1953. – 353 с.
14. МВИ массовой концентрации вещества типа Vx в атмосферном воздухе газохроматографическим методом (№ 031-01-111-04). – М.: ГосНИИОХТ, 2004. – 21 с.
15. МВИ массовой концентрации вещества типа Vx в атмосферном воздухе населенных мест газохроматографическим методом (№ 031-01-131-05). – М.: ГосНИИОХТ, 2005. – 28 с.
16. Новиков, С.В., Егоров, И.В. Medline.ru. – 2006. – Т. 7, ст. 19. – С. 221–227.
17. Новиков, С.В., Тиунов, А.И., Гончаров, В.М., Егоров, И.В. Количественный анализ отравляющих веществ в объектах окружающей среды. – М.: ВА РХБЗ, 2006. – 169 с.
18. МВИ массовой концентрации О-изобутил-S-2(N,N-диэтиламино)этилового эфира метилфосфоновой кислоты в воздухе рабочей зоны методом газовой хроматографии с пламенно-фотометрическим детектированием (№ 031-01-104-04). – М.: ООО «Проманалитика», 2003. – 21 с.
19. Carrick, W.A., Cooper, D.B., Muir, B. J. Chromatogr. Ser. A. – 2001. – Vol. 925, N 1/2. – P. 241–249.
20. МВИ массовой концентрации зарина в атмосферном воздухе населенных мест газохроматографическим методом (№ 031-01-132-05). – М.: ГосНИИОХТ, 2005. – 21 с.
21. МВИ массовой концентрации зомана в атмосферном воздухе населенных мест газохроматографиче-

- ским методом (№ 031-01-133-05). – М.: ГосНИИОХТ, 2005. – 21 с.
22. МВИ массовой концентрации зарина в воздухе рабочей зоны методом газовой хроматографии с пламенно-фотометрическим детектированием (№ 031-01-103-03). – М.: ООО «Проманалитика», 2003. – 18 с.
23. МВИ массовой концентрации зомана в воздухе рабочей зоны методом газовой хроматографии с пламенно-фотометрическим детектированием (№ 031-01-102-02). – М.: ООО «Проманалитика», 2003. – 17 с.
24. МВИ массовых концентраций зарина в воздухе рабочей зоны газохроматографическим методом с пламенно-фотометрическим детектированием (№ 031-01-122-04). – Саратов: СВИ РХБЗ, 2004. – 21 с.
25. МВИ массовых концентраций зомана в воздухе рабочей зоны газохроматографическим методом с пламенно-фотометрическим детектированием (№ 031-01-123-04). – Саратов: СВИ РХБЗ, 2004. – 21 с.
26. МВИ массовых концентраций вещества типа Vx в воздухе рабочей зоны газохроматографическим методом с пламенно-фотометрическим детектированием (№ 031-01-121-04). – Саратов: СВИ РХБЗ, 2004. – 22 с.
27. МВИ массовой концентрации О-изобутилметилфосфоната в атмосферном воздухе газохроматографическим методом (№ 031-01-187-05). – Саратов: ГосНИИЭНП, 2005. – 21 с.
28. Рыбальченко, И.В. Рос. хим. ж. – 2002. – Т. 64, № 4. – С. 64–70.
29. МВИ массовой концентрации диизопропилметилфосфоната в воздухе рабочей зоны методом хромато-масс-спектрометрии (№ 031-01-105-03). – М.: ООО «Проманалитика», 2003. – 18 с.
30. МВИ массовой концентрации диизобутилметилфосфоната в воздухе рабочей зоны методом хромато-масс-спектрометрии (№ 031-01-106-03). – М.: ООО «Проманалитика», 2003. – 18 с.
31. МВИ массовой концентрации дипинаколилметилфосфоната в воздухе рабочей зоны методом хромато-масс-спектрометрии (№ 031-01-107-03). – М.: ООО «Проманалитика», 2003. – 18 с.
32. МВИ массовой концентрации иприта в пробах воздуха рабочей зоны газохроматографическим методом с пламенно-ионизационным детектированием (№ 031-01-044-01). – Вольск-18: в/ч 61469, 2000. – 19 с.
33. МВИ содержания иприта в пробах воздуха рабочей зоны газохроматографическим методом (№ 031-01-071-02). – М.: ГосНИИОХТ, 2002. – 12 с.
34. МВИ массовой концентрации иприта в атмосферном воздухе населенных мест газохроматографическим методом (№ 031-01-068-02). – М.: ГосНИИОХТ, 2002. – 16 с.
35. МВИ массовой концентрации иприта в воздухе рабочей зоны методом газовой хроматографии (№ 031-01-092-03). – Саратов: ГосНИИЭНП, 2003. – 13 с.
36. МВИ массовой концентрации иприта в пробах воздуха рабочей зоны газохроматографическим методом с атомно-эмиссионным детектированием (№ 031-01-045-01). – Вольск-18: в/ч 61469, 2000. – 19 с.
37. МВИ массовых концентраций иприта в пробах воздуха рабочей зоны газохроматографическим методом с пламенно-фотометрическим детектированием (№ 031-01-066-02). – Саратов: СВИ РХБЗ, 2002. – 14 с.
38. МВИ массовой концентрации иприта в промышленных выбросах газохроматографическим методом с пламенно-фотометрическим и масс-селективным детектированием (№ 031-01-091-03). – М.: ООО «Проманалитика», 2003. – 20 с.
39. МВИ массовой концентрации люизита в воздухе рабочей зоны газохроматографическим методом с пламенно-ионизационным детектированием (№ 031-01-162-05). – М.: ГосНИИОХТ, 2005. – 20 с.
40. МВИ массовой концентрации люизита в атмосферном воздухе населенных мест газохроматографическим методом с пламенно-ионизационным детектированием (№ 031-01-163-05). – М.: ГосНИИОХТ, 2005. – 22 с.
41. МВИ массовых концентраций люизита в промышленных выбросах газохроматографическим методом с пламенно-фотометрическим и масс-селективным детектированием (№ 031-01-090-03). – М.: ООО «Проманалитика», 2003. – 23 с.
42. МВИ массовой концентрации α -люизита в промышленных выбросах методом газовой хроматографии с пульсирующим пламенно-фотометрическим детектором (№ 031-01-110-04). – Саратов: ГосНИИЭНП, 2003. – 24 с.