

КОНТРОЛЬ ВОЗДУХА НА НАЛИЧИЕ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ ОТРАВЛЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ И ПРОДУКТОВ ИХ ДЕСТРУКЦИИ

С.В. Новиков кхн, доцент
ФГУ «27 Научный центр МО РФ»

*105005 Москва, ул. 2-ая Бауманская, дом В, 27 Научный центр МО РФ,
Тел./факс (499) 267-68-57.*

Химико-аналитический контроль (ХАК) зараженности воздуха в зоне аварии на химически опасных объектах, в т.ч. объектах хранения и уничтожения химического оружия (ХУХО) является одним из определяющих в общей системе защитных мероприятий. Это предполагает решение комплекса задач в целях обеспечения защиты людей от воздействия опасных химических веществ (ОХВ). Одной из таких задач является определение снижения степени зараженности воздуха до безопасных концентраций, позволяющих обслуживающему персоналу и населению действовать без средств индивидуальной защиты. При этом под безопасной концентрацией понимается концентрация ОХВ, не вызывающая у незащищенных людей признаков поражения и не дающая никаких последствий.

Согласно пункта 10 статьи 4 Конвенции [1] Российская Федерация в ходе ее выполнения должна уделять первостепенное внимание обеспечению химической безопасности населения и защите окружающей среды (ОС) с учетом своих национальных стандартов и правил в отношении безопасности.

Как известно [2-4] наиболее токсичными из отравляющих веществ (ОВ) являются фосфорорганические (ФОВ), запасы которых в соответствии с требованиями Конвенции [1] должны быть уничтожены. На ряду с самими ФОВ и продукты их деструкции обладают определенной токсичностью, что обуславливает необходимость и их контроля.

Разнообразие и сложный состав контролируемых воздушных объектов ОС и особенности физико-химических и токсикологических свойств определяемых веществ вынуждают использовать при проведении ХАК различные аналитические методы. В статье приводятся обобщенные данные об используемых аналитических методах, способах и приемах, реализованных в аттестованных методиках выполнения измерений (МВИ), при проведении ХАК содержания ФОВ и продуктов их деструкции в ходе сопровождения работ по ликвидации химического оружия (ХО).

Рассмотрение документов, регламентирующих МВИ содержания ФОВ и продуктов их деструкции, и внесенных в раздел Федерального реестра «Аттестованные методики выполнения измерений содержания ОВ, токсичных химикатов, других вредных и загрязняющих веществ, подлежащих контролю в сфере химического разоружения», показывает, что при сопровождении работ по уничтожению ХО в наибольшей степени используются такие методы анализа как биохимический метод и газохроматографический метод в сочетании с масс-спектрометрией равно как и с другими вариантами детектирования.

Среди множества известных биохимических аналитических реакций для обнаружения ОВ практическое применение нашла лишь реакция ингибирования ФОВ природных ферментов класса холинэстераз (ХЭ) в различных модификациях [5]. Суть реакции заключается в измерении ферментативной активности ХЭ, которая снижается при ингибировании ФОВ. 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 (АХЭ) [6], пропионилхолинэстераза из мозговой ткани тихоокеанского кальмара (ПХЭ) [7], бутирилхолинэстераза сыворотки крови лошади [8]. Для регистрации аналитического эффекта часто применяются визуально колориметрические [9], фотоколориметрические [10], люминесцентные [11] и электрохимические [12] методы.

Дата поступления: 20.02.2006.

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

Отбор проб осуществляют путем пропускания анализируемого воздуха через поглотительное устройство с раствором соляной кислоты, при контроле зараженности заринном [13] и зоманом [14], или дистиллированной водой в случае вещества типа Vx [6]. Измерения массовых концентраций ФОВ в аналитической пробе проводят по остаточной ферментативной активности ХЭ по реакции гидролиза субстрата ацетилтиохолина. Выделяющийся при этом тиохоллин определяют фотометрически по окраске, образующейся при реакции тиол-дисульфидного обмена тиохолина с окислительно-восстановительным индикатором. Чувствительность определения зарина в аналитической пробе с использованием ПХЭ, 5,5'-дитио-бис(2-нитробензойной кислоты) в качестве индикатора, при измерении оптической плотности на длине волны 440 нм составляет $3,0 \times 10^{-8}$ мг/см³ [13], а зомана при тех же условиях – $6,0 \times 10^{-9}$ мг/см³ [14]. При использовании АХЭ, 4,4'-динитродифенилдисульфида в качестве индикатора, при измерении оптической плотности на длине волны 412 нм достигается чувствительность определения в аналитической пробе вещества типа Vx составляет $2,0 \times 10^{-9}$ мг/см³ [15].

Все используемые в ходе сопровождения работ по уничтожению ХО биохимические методики обеспечивают предел определения на уровне не менее 0,7 значения санитарно-химических норм. Однако, диапазон измерений по методикам, реализующим данный метод, составляет менее одного десятичного порядка.

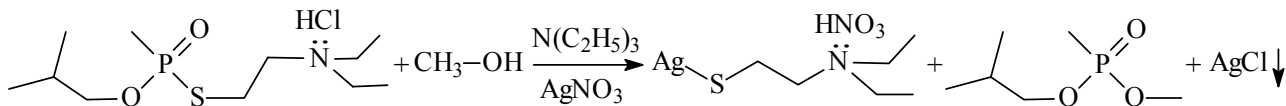
Несмотря на то, что аналитический метод, основанный на реакции ингибирования ХЭ, является недостаточно селективным по отношению к контролируемым веществам, он все же высоко специфичен относительно «мишени» воздействия, что особенно актуально при определении степени опасности объектов технологической и окружающей среды для жизни и здоровья человека.

Наличие в составе молекул ФОВ и продуктов их деструкции ряда гетероатомов, таких как фосфор и сера, для детектирования подлежащих контролю веществ делает возможным применение специфичных детекторов, таких как: 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 длинной 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.

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 [16, 17] его предварительно переводить в более летучее производное - О-изобутил-О-метилметилфосфонат, и измерения проводить по деривату.

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 переводят в хлоргидрат. К сухому остатку приливают порции растворов азотнокислого серебра и триэтиламина в метаноле и при температуре 60°C проводят дериватизацию вещества типа Vx с образованием О-изобутил-О-метилметилфосфоната:

Дата поступления: 20.02.2006.

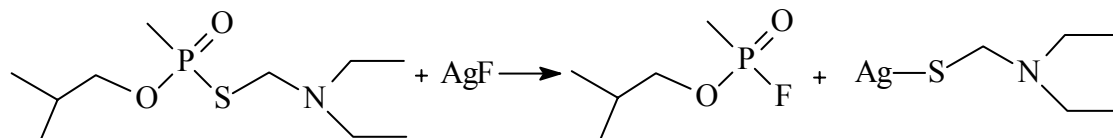


После охлаждения раствора его аликвоту микрошприцом вводят в испаритель хроматографа.

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

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 десорбция под действием температуры в газовую среду с непосредственным вводом в хроматографическую 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 (Tenax TA). Проведенные исследования [18-21] показали, что данный сорбент по отношению к низким концентрациям зарина, зомана, О,О'-диизопропилметилфосфоната, О,О'-дипинаколилметилфосфоната и О,О'-диизобутилметилфосфоната обладает сорбционными характеристиками, позволяющими количественно проводить их как сорбцию на стадии пробоотбора, так и десорбцию в газовую среду под действием температуры. В связи с высоким значением предельной теплоты адсорбции и низким значением стандартной энтропии адсорбции вещества типа Vx сорбентом Tenax TA 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 [22] 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 [23]. 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 используются капиллярные хроматографические колонки со слабополярной и полярной неподвижными фазами. При использовании капиллярных колонок хроматографическое разделение проводят в режиме с программированием температуры.

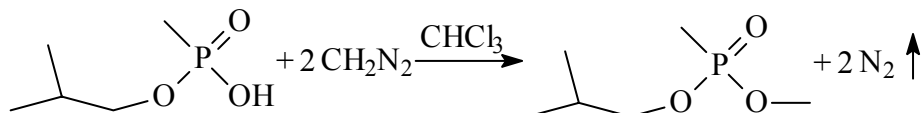
При отборе проб атмосферного воздуха методом абсорбции в растворитель в качестве поглотительного раствора для анализа на содержание зарина [24] и зомана [25] используют водный раствор этиленгликоля, подкисленный до pH=3, а для анализа на содержание вещества типа Vx [16, 17] - водный раствор ортофосфорной кислоты (10%). Резкстракция из поглотительного раствора зарина проводят этилацетатом, а зомана - гексаном в присутствии

Дата поступления: 20.02.2006.

высаливателя - сернокислого аммония. Вещество типа Vx из поглотительного раствора извлекают гексаном в присутствии высаливателя - углекислого калия, после нейтрализации пробы гидроокисью натрия. Вещество типа Vx дериватизируют до О-изобутил-О-метилметилфосфоната. Хроматографическое разделение проводят на капиллярной колонке с полярной неподвижной фазой. Для повышения предела детектирования [17, 25] за счет увеличения объема хроматографируемого экстракта ввод пробы в испаритель хроматографа осуществляют в режиме накопления на «холодной» (40°C) капиллярной колонке, порциями по 2 мм³ экстракты вводят в испаритель хроматографа 5 ÷ 7 раз с интервалом 10 с. В [16] для повышения чувствительности предложен другой способ. Аликвоту экстракта с дериватом вещества типа Vx объемом 25 мм³ вводят в стеклянную сорбирующую трубку заполненную кварцевым песком (зернение 0,25 мм). Сорбирующую трубку помещают в термодесорбер и десорбируют О-изобутилметилфторфосфонат при температуре 300°C с непосредственным вводом в хроматографическую колонку. Содержание зарины в атмосферном воздухе газохроматографическим методом с ТИД [24] в диапазоне 1×10⁻⁷ ÷ 2×10⁻⁶ мг/м³ определяют при объеме отбираемой пробы 600 дм³. Для определения газохроматографическим методом с ПФД содержания зомана [25] в атмосферном воздухе в диапазоне концентраций 5×10⁻⁸ ÷ 1×10⁻⁶ мг/м³ отбирают пробу объемом 720 дм³, а для определения вещества типа Vx [16, 17] в пределах 2,5×10⁻⁸ ÷ 5×10⁻⁷ мг/м³ - 1200 дм³.

Измерения массовых концентраций ФОВ в пробах воздуха рабочей зоны [26-29] выполняют методом его предварительного концентрирования на сорбенте Tenax TA, помещенном в сорбционные патроны длиной 10 см. При отборе проб для анализа на содержание вещества типа Vx [22, 30] применяют стадию его предварительной дериватизации до О-изобутилметилфторфосфоната по схеме описанной выше. Извлечения компонентов сконцентрированных проб проводят методом термодесорбции при температуре 220 °С, повторной сорбции на концентрирующей трубке с тем же сорбентом, охлаждаемой до 40 °С, 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 зарины в концентрациях от 1,0×10⁻⁵ мг/м³, зомана - 5,0×10⁻⁶ мг/м³, и вещества типа Vx - 3,0×10⁻⁶ мг/м³.

Полярные продукты деструкции ФОВ в связи со своей низкой летучестью очень плохо, или совсем, не хроматографируются. Поэтому Количественное определение содержания О-изобутилметилфосфоната в атмосферном воздухе газохроматографическим методом с ППФД проводят по его метиловому эфиру [31], образуемому 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 хлопчато-бумажной 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 от 1×10⁻⁴ ÷ 3 мг/м³.

Хромато-масс-спектрометрический метод широко применяется не только для идентификации токсичных химикатов [32], но и для количественного их определения. В

Дата поступления: 20.02.2006.

практике ХАК ОБ и продуктов его деструкции ХМС метод используют в режиме электронной ионизации со сканированием как диапазона масс (SCAN), так и выбранных ионов (SIM). Хроматографическое разделение проводят на капиллярных колонках со слабополярной неподвижной фазой фенил (5%) метилполисилоксан в режиме программирования температуры.

Для измерения содержания продуктов деструкции ФОВ - O,O'-диизопротилметилфосфоната, O,O'-диизобутилметилфосфоната, O,O'-дипинаколилметилфосфоната в воздухе рабочей зоны ХМС методом в режиме SIM [33-35] в диапазоне концентраций $1 \times 10^{-4} \div 1,0 \times 10^{-1}$ мг/м³ достаточно отобрать 1 дм³ сорбент Терах ТА. Извлечение компонентов пробы с сорбента проводят методом термодесорбции с непосредственным вводом пробы в хроматографическую колонку. При количественном анализе O,O'-диизопротилметилфосфоната в качестве основного выбирают ион с m/z 97, в качестве подтверждающих – ионы с m/z 79, 123, 139, O,O'-диизобутилметилфосфоната в качестве основного - ион с m/z 97, в качестве подтверждающих – ионы с m/z 110, 137, 153, O,O'-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.

В статье приведены наиболее распространенные аналитические методы, способы и приемы которые используются непосредственно для контроля зараженности воздуха ФОВ и продуктами их деструкции. 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 Конвенция о запрещении разработки, производства, накопления и применения химического оружия и о его уничтожении. GE. 92-61926. Париж, 1993. - 133 с.
- 2 Кнунянц И.Л., Мокеев Н.Н., Петров К.А. Химия отравляющих веществ Т. 2 - М.: ВАХЗ, 1953. – 297 с.
- 3 Франке З., Франц П., Варнке В. Химия отравляющих веществ. Т. 1. - М.: Изд-во «Химия», 1973. - 337 с.
- 4 Александров В.П., Емельянов В.П. Отравляющие вещества. - М.: Воениздат, 1990. – 271 с.
- 5 Гайнуллина Э.Т. Ж. // Всесоюзн. хим. об-ва. им. Д.И.Менделеева, 1970, XV, №5. С. 553.
- 6 МВИ массовой концентрации вещества типа Vx в воздухе рабочей зоны ферментативным методом (№ 031-01-156-05). - М.: ГосНИИОХТ, 2005. - 25 с.
- 7 МВИ массовой концентрации зомана в воздухе рабочей зоны ферментативным методом (№ 031-01-017-00). - М.: ГосНИИОХТ, 2000. - 13 с.
- 8 Веткин Д.О., Власкин Д.Н., Гайнуллина Э.Т., Рыжиков С.Б., Таранченко В.Ф. // БЭБиМ, 2005, №2. С. 234-236.
- 9 Франке З., Франц П., Варнке В. Химия отравляющих веществ. Т. 2. М.: Изд-во «Химия», 1973. - 293 с.
- 10 Гайнуллина Э.Т., Кондратьев К.В., Рыжиков С.Б., Таранченко В.Ф. // БЭБиМ, 2006, №11. С. 235-237.
- 11 Лакович Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии. М.: Мир, 1986. - 496 с.
- 12 Guilbault G. // Anal. Biochem., 1963, v. 5. p. 208.
- 13 МВИ массовой концентрации зарина в атмосферном воздухе населенных мест ферментативным методом (№ 031-01-143-05). - М.: ГосНИИОХТ, 2005. - 25 с.

Дата поступления: 20.02.2006.

14 МВИ массовой концентрации зомана в атмосферном воздухе населенных мест ферментативным методом (№ 031-01-144-05). - М.: ГосНИИОХТ, 2005. - 24 с.

15 МВИ массовой концентрации вещества типа Vx в атмосферном воздухе населенных мест ферментативным методом (№ 031-01-142-05). - М.: ГосНИИОХТ, 2005. - 23 с.

16 МВИ массовой концентрации вещества типа Vx в атмосферном воздухе газохроматографическим методом (№ 031-01-111-04). - М.: ГосНИИОХТ, 2004. - 22 с.

17 МВИ массовой концентрации вещества типа Vx в атмосферном воздухе населенных мест газохроматографическим методом (№ 031-01-131-05). - М.: ГосНИИОХТ, 2005. - 28 с.

18 Новиков С.В., Егоров И.В. // Материалы 29 научно-технической конференции молодых ученых – военных метрологов 2004. - М.: 32 ЦНИИ МО РФ, 2005. С. 201-204.

19 Новиков С.В., Кулажин О.А., Козлов О.В., Егоров И.В. // II научно-практическая конференция «Научно-технические аспекты обеспечения безопасности при уничтожении, хранении и транспортировке химического оружия» (6-8 октября 2004 г., г.Москва) Тез. докл. - М.: НТЦ ФУ БХУХО, 2004. С. 78-79.

20 Новиков С.В., Гончаров В.М., Егоров И.В., Романов В.С. // Материалы 30 научно-технической конференции молодых ученых – военных метрологов 2005. - М.: 32 ЦНИИ МО РФ, 2006. С. 92-94.

21 Новиков С.В., Егоров И.В. // Medline.ru, 2006, т. 7, ст. 19. С. 221-227.

22 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.

23 Carrick W.A., Cooper D.B., Muir B. // J. Chromatogr A, 2001, v. 925, №1-2. P. 241-9.

24 МВИ массовой концентрации зарина в атмосферном воздухе населенных мест газохроматографическим методом (№ 031-01-132-05) – М.: ГосНИИОХТ, 2005. – 21 с.

25 МВИ массовой концентрации зомана в атмосферном воздухе населённых мест газохроматографическим методом (№ 031-01-133-05). - М.: ГосНИИОХТ, 2005. - 21 с.

26 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.

27 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.

28 МВИ массовых концентраций зарина в воздухе рабочей зоны газохроматографическим методом с пламенно-фотометрическим детектированием (№ 031-01-122-04). - Саратов: СВИ РХБЗ, 2004. - 21 с.

29 МВИ массовых концентраций зомана в воздухе рабочей зоны газохроматографическим методом с пламенно-фотометрическим детектированием (№ 031-01-123-04). - Саратов: СВИ РХБЗ, 2004. - 21 с.

30 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.

31 МВИ массовой концентрации О-изобутилметилфосфоната в атмосферном воздухе газохроматографическим методом (№ 031-01-187-05). - Саратов: ГосНИИЭНП, 2005. - 21 с.

32 Рыбальченко И.В. // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И.Менделеева), 2002, т. 64, № 4. С. 64-70.

33 МВИ массовой концентрации диизопропилметилфосфоната в воздухе рабочей зоны методом хромато-масс-спектрометрии (№ 031-01-105-03). - М.: ООО «Проманалитика», 2003. - 18 с.

Дата поступления: 20.02.2006.

34 МВИ массовой концентрации диизобутилметилфосфоната в воздухе рабочей зоны методом хромато-масс-спектрометрии (№ 031-01-106-03). - М.: ООО «Проманалитика», 2003. - 18 с.

35 МВИ массовой концентрации дипинаколилметилфосфоната в воздухе рабочей зоны методом хромато-масс-спектрометрии (№ 031-01-107-03). - М.: ООО «Проманалитика», 2003. - 18 с.