

Введение

Экологические анализы выполняют, как правило, в химических лабораториях (куда транспортируют пробы воздуха, воды или почвы), оснащенных современными аналитическими приборами и имеющих квалифицированный персонал. Это вполне оправданно, так как экоаналитика имеет дело с пробами сложного состава, содержащими десятки и сотни загрязняющих веществ различной природы и токсичности, а идентификация и количественное определение в этих пробах приоритетных загрязнителей природной среды — задача сложная и трудоемкая.

В последнее время химический анализ постепенно перемещается из лаборатории в «поле» (места, где находится анализируемый объект). Методы экспресс-анализа нашли применение при online контроле технологических процессов, при контроле за содержанием метана в атмосфере угольных шахт, при поиске утечек природного газа из газопроводов, определении монооксида углерода в автомобильных выхлопах, содержания озона в стратосфере, космических исследованиях, для обнаружения боевых отравляющих веществ, при оперативном анализе воды (в том числе и питьевой) и т.д., а также определении токсичных и взрывоопасных веществ в промышленных выбросах и воздухе рабочей зоны промышленных предприятий.

Экологические пробы — это образцы объектов окружающей среды (воды, воздуха, почвы), анализ которых позволяет объективно оценить степень и опасность загрязнения регионов и территорий. Для исследования экологических проб применяют различные варианты хроматографических, спектральных и электрохимических методов анализа, в том числе и портативные (быстрые, экспрессные, полевые, тестовые, индикаторные и пр.) методы.

Экспрессные методы чаще всего служат для одномоментной оценки экологической ситуации, особенно при аварийных разливах и выбросах токсичных химических веществ, а также при возникновении чрезвычайных ситуаций (пожары, взрывы, катастрофы и др.). Иногда экспрессные методы используют для предварительной оценки (сканирования) степени загрязнения объекта с тем, чтобы потом в условиях хорошо освещенной химической лаборатории провести подробный анализ состава загрязнения.

Главным достоинством экспресс-методов анализа является их простота, доступность, оперативность, а портативность используемой аппаратуры позволяет применять эти методы в полевых условиях, т.е. непосредственно

на месте экстремального загрязнения. Для этой цели применяют индикаторные трубки (фотометрия) или прямое определение целевых соединений с помощью хроматографических или биологических методов анализа. В последнем случае это портативные газоанализаторы или мини-хроматографы, оснащенные поликапиллярными колонками.

В этой книге собраны материалы и методики по применению быстрых (экспрессных) методов анализа для определения загрязняющих веществ в различных средах, которые использовались в СССР и используются в настоящее время в России и за рубежом.

Эта книга необходима для специалистов в области экологического и санитарно-химического анализа, работающих в природоохранных лабораториях и в лабораториях СЭС, в подразделениях Министерства по чрезвычайным ситуациям, а также в лабораториях других ведомств, отвечающих за состояние природной среды, и может быть полезной студентам и аспирантам химических, фармацевтических и медицинских вузов, изучающих аналитическую (экоаналитическую) химию, токсикологию и экокриминологию.

Главы первая и четвертая написаны А.Г. Муравьевым, вторая — совместно А.Г. Муравьевым и Ю.С. Друговым, третья — Ю.С. Друговым и А.А. Родиным.

Авторы выражают благодарность за предоставленные материалы Н.М. Петровой, Б.В. Смолеву, С.М. Вечтомову, Е.И. Моросановой, Е.С. Бродскому и В.М. Иванову.

Глава I

Индикаторные трубки и газоопределители

К настоящему времени накоплен обширный теоретический и экспериментальный материал по экспресс-методам химического анализа воздуха и газов с применением индикаторных трубок отечественного и зарубежного производства [1, 2]. Современные индикаторные трубки являются достаточно простыми средствами анализа с широким спектром решаемых аналитических задач в разнообразных условиях. Однако правильность получаемых результатов во многом зависит от корректности применения трубок, от знания и учета многочисленных влияющих факторов и возможных погрешностей измерения.

Недостаток знаний по теории и недостаточный опыт по применению индикаторных трубок, в том числе отсутствие соответствующих навыков, могут затруднить интерпретацию результатов измерений или даже привести к грубым ошибкам [2]. На практике часто руководствуются краткой инструкцией, сопровождающей упаковку с индикаторными трубками [3—8].

Следует отметить что руководства по применению индикаторных трубок ранее издавались исключительно для ведомственных целей и на отечественном рынке, за немногими исключениями [2], практически отсутствуют. По этой причине информацию о преимуществах, способах и условиях применения индикаторных трубок часто получить невозможно, что сдерживает их более широкое внедрение в аналитическую практику и мотивирует выбор иного, подчас значительно более сложного и дорогостоящего оборудования [9—11].

В этой и последующих главах недостаток информации об индикаторных трубках по возможности восполнен и представлены разнообразные сведения из первоисточников, касающихся возможностей использования индикаторных трубок и опыта их применения для быстрого определения многих приоритетных загрязнителей воздуха, воды и почвы, а также для предварительной оценки степени загрязнения объектов, окончательный вывод о которой можно будет сделать лишь на основании более сложных и информативных методов хроматографического и спектрального анализа в химических лабораториях [12—17].

1. ИЗ ИСТОРИИ РАЗВИТИЯ МЕТОДА ИЗМЕРЕНИЙ ИНДИКАТОРНЫМИ ТРУБКАМИ

1.1. Тест-методы и задачи химического анализа воздуха

В книгах по истории химии можно найти множество примеров испытаний объектов окружающей среды, которые проводились в сущности с помощью тест-методов. Некоторые эти методы, известные с незапамятных времен, используются и по сей день. Например, в 1767 г. Льюис изобрел лакмусовую бумагу и использовал ее для обнаружения кислот и щелочей [12].

Однако многие старые, традиционные тест-методы требовали для своего осуществления лабораторных условий, хотя среди них преобладали методы качественного анализа, а немногочисленные количественные определения выполнялись с довольно низкой чувствительностью и точностью.

Развитие тест-методов привело к созданию тест-систем, в большинстве случаев представляющих собой автономные средства однократного использования, простые, дешевые, портативные, легкие, сопровождаемые соответствующими экспресс-методиками [31–42]. Невозможно однозначно классифицировать все многообразие современных тест-систем, так как между группами, на которые их можно разбить в зависимости от выбранного классификационного признака, нет жесткой границы. В монографии [12], посвященной химическим тест-методам, детально описано применение экспресс-тестов во многих областях, указаны разнообразие тест-средства, дана обширная библиография по данному вопросу.

Индикаторные трубки давно зарекомендовали себя среди тест-систем как самые массовые и недорогие средства для анализа воздуха [18–30].

Первые упоминания об использовании индикаторных трубок для измерения концентраций вредных веществ в воздухе относятся к началу XX в. Первый патент на них был выдан в США в 1919 г., после того как два американца (А.Б. Лэмб и К.Р. Новер [12]) разработали состав для определения монооксида углерода (угарного газа) в шахтах путем пропускания его через пемзу, пропитанную смесью иода и серной кислоты. Запатентованный состав они поместили в ампулу, и таким образом была создана первая химическая газоизмерительная трубка, являющаяся прообразом современной индикаторной трубки. Данная газоизмерительная трубка, по сути, являлась датчиком, пригодным лишь для качественного обнаружения монооксида углерода. Количественные экспресс-измерения были еще не возможны. Следует отметить, что до появления этого предшественника индикаторных трубок в качестве «датчиков» на шахтах держали канареек.

1.2. Разработка индикаторных трубок для войсковой индикации

Проблема быстрого и надежного обнаружения вредных химических веществ в воздухе со всей остротой возникла в Первую мировую войну, когда германские войска в 1915 г. применили в качестве отравляющих веществ хлор и иприт. Огромные потери живой силы, потеря боеспособности войск

и в конечном итоге поражение Германии в Первой мировой войне — все это наглядно показало неготовность армий к применению нового вида оружия массового поражения.

Во время Первой и даже Второй мировых войн большое внимание уделялось обучению химиков-разведчиков, как определять факт применения химического оружия по признакам, доступным субъективному восприятию каждого солдата. К таким признакам, в частности, можно отнести: ощущение удушья или раздражения органов дыхания, глаз и кожи; ощущение необычного, неестественного запаха или привкуса; обнаружение растительности с ненормальными внешними признаками (необычно увядшие растения или растения, изменившие цвет листьев); обнаружение мертвых птиц и животных; наличие необычных капель жидкостей или порошков на растительности и почве; слабый или глухой звук разрыва снаряда; обнаружение осколков или неразорвавшихся боеприпасов, по маркировке которых можно судить о применении отравляющего вещества, и др. [43]. Однако обнаружение даже факта применения отравляющих веществ субъективными методами крайне затруднительно, а их идентификация вообще невозможна: в боевых концентрациях эти вещества почти лишены запаха; способы применения современного химического оружия таковы, что не позволяют обнаружить на местности эти вещества в виде капель; звуки разрыва химических боеприпасов трудно отличить от звуков разрыва обычных бризантных снарядов, а попытка органолептического обнаружения отравляющего вещества, вероятнее всего, приведет к гибели или серьезному отравлению.

Острейшая необходимость обеспечения военных соответствующими средствами экспресс-контроля отравляющих веществ в полевых условиях привела к созданию в Германии в 1930 г. индикаторных трубок для индикации отравляющих веществ. Первой стала трубка на серный иприт. Адсорбентом в трубке служил силикагель, который после просасывания зараженного воздуха смачивали несколькими каплями разбавленного раствора $KMnO_4$. Трубка была малоспецифичной, так как образование коричневого кольца свидетельствовало не только о присутствии серного иприта, но также о присутствии фосгена и других отравляющих веществ, обладающих восстановительными свойствами. Позднее в эту трубку стали вводить несколько капель специфичного реагента на серный иприт.

Эти разработки положили начало развитию средств индикации и привели к созданию набора индикаторных трубок для прибора Дрегера–Шрётера, имевшегося на вооружении немецкой армии во время Второй мировой войны. Трубки имели корпус из полистирола, а реагенты были частично нанесены на слой носителя и частично находились в растворах в ампулах. Для улавливания газов, мешающих обнаружению, в трубках имелись слои предварительной очистки, которые часто применяются и в современных индикаторных трубках [43].

По мере расширения номенклатуры химических веществ, которые могут быть применены в качестве отравляющих, разрабатывались методы и средства их определения в разных средах, причем внимание разработчи-

ков уделялось как обнаружению веществ, так и измерению их концентрации*. Военно-техническое направление в химическом анализе получило название войсковой индикации.

В нашей стране разработкой войсковых индикаторных трубок занималось несколько научных коллективов, из которых следует отметить Высшую военную академию химической защиты (ныне Военный университет радиационной, химической и биологической защиты), а также Ленинградский научно-исследовательский химико-аналитический институт (ныне Государственный научно-исследовательский химико-аналитический институт — «ГосНИИхиманалит»). Работа этих учреждений на протяжении более полувека в данном направлении позволила создать множество научно-технических решений, на основе которых в СССР производилась (производится и в РФ) целая серия индикаторных трубок для войсковой индикации отравляющих веществ и токсичных химических продуктов. Созданные школы научных кадров в настоящий период занимаются совершенствованием и технической модернизацией этих аналитических инструментов, причем одним из перспективных направлений является разработка средств экспресс-обнаружения в виде индикаторных плоских элементов аспирационного и безаспирационного типа.

В настоящее время войсковые индикаторные трубки в качестве средств войсковой химической разведки занимают прочные позиции, наряду с автоматическими газосигнализаторами, газоанализаторами и другими совершенными, но несопоставимо более дорогостоящими и сложными приборами, которыми снабжаются Вооруженные силы России.

1.3. Первые газоанализаторы для количественного анализа

В нашей стране исследования, направленные на разработку индикаторных порошков и воздухопродувывающих устройств для индикаторных трубок, начались в конце 1940-х гг. в Ленинграде во Всесоюзном НИИ охраны труда (ВНИИОТ) ВЦСПС.

В Японии в 1946 г. Китагава разработал прибор для экспрессного определения вредных веществ в воздухе с помощью индикаторных трубок и фирма «Комуо Rikagaku Когую К.К.» начала его промышленный выпуск.

К 1960-м годам сотрудниками физико-химической лаборатории ВНИИОТ были разработаны основы линейно-колористического метода [42].

Первым образцом газоанализатора, в котором использован линейно-колористический метод, был прибор для определения концентрации сероводорода, разработанный в 1948 г. Е.Д. Филянской (рис. 1.1). В последующие годы Е.Д. Филянская в соавторстве с И.Г. Ворохобиным и Т.Н. Козляевой применили этот принцип для разработки методов определения целого ряда других наиболее распространенных газов и паров. Все

* Простейшие средства войсковой индикации (индикаторные порошки, индикаторные карандаши, индикаторные бумаги и индикаторные трубки) используют в войсках и подразделениях гражданской обороны многих стран для быстрого обнаружения в полевых условиях стойких паров отравляющих веществ в воздухе и отравляющих веществ на поверхностях [43].

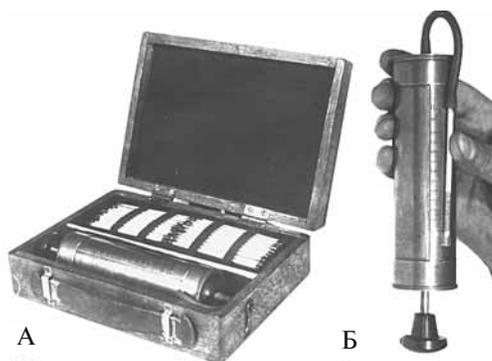


Рис. 1.1. Прибор для определения концентрации сероводорода:
А — внешний вид прибора в укладке; Б — прибор в действии

эти приборы, названные газоанализаторами благодаря портативности и простоте в обращении с ними, нашли широкое применение в практике контроля воздушной среды промышленных предприятий [41].

Ассортимент индикаторных порошков для определения вредных веществ в то время был ограничен, поэтому индикаторные трубки градуировали совместно с воздухозаборным устройством. При этом градуировочную шкалу наносили прямо на поверхность воздухозаборного устройства — шприца. Индикаторные трубки заполняли индикаторным порошком перед использованием, а концы трубок герметизировали сургучом (рис. 1.1).

1.4. Газоанализаторы серии УГ

В середине XX в. интенсивное развитие химической промышленности в СССР, появление новых знаний о вредном воздействии различных химических веществ на окружающую среду и здоровье человека определили необходимость разработки и широкого применения простых и быстрых средств оценки уроне́й загрязненности воздуха различными соединениями. Понимание сложности и многогранности данной проблемы позволило создать значительный научно-технический потенциал для ее решения. В разработке таких средств контроля участвовали коллективы ученых-химиков, конструкторов, производственников.

В результате проведения серии научно-исследовательских работ было найдено, что количественное определение газа по длине окрашенного столбика индикаторной трубки возможно лишь при воспроизводимой величине поверхности реактива на единицу длины трубки, постоянстве сопротивления индикаторных трубок потоку воздуха и просасывании через трубку определенного объема воздуха.

Поэтому основными этапами работ в последующие годы являлись разработка условий приготовления реактивного порошка, изыскание способа приготовления индикаторных трубок и разработка простого и надежного воздухозаборного устройства.

При конструировании воздухозаборных устройств были разработаны различные варианты приборов. В окончательном варианте просасывание