

Предисловие

Эта книга выдержала три издания в течение 1981—1991 г.г., хотя и выходила с измененным авторским коллективом*.

Настоящее издание мы считаем четвертым. Мы решили по возможности сделать книгу как можно более «практической», приближенной к потребностям экоаналитической химии, когда надо контролировать качество воздуха на уровне как рутинных, так и арбитражных анализов. Здесь рассматриваются лишь новейшие и наиболее часто используемые в современном анализе методы (канистровая технология, твердофазная микроэкстракция, многомерная хроматография и др.) и приводятся наиболее эффективные (по селективности и чувствительности) методики определения загрязнений, разработанные в России и за рубежом, в том числе и стандартные (декретированные, утвержденные на федеральном уровне).

Поэтому настолько обширна именно методическая часть монографии, где представлены газохроматографические методики определения приоритетных загрязнений (ароматические и галогенсодержащие углеводороды, альдегиды и кетоны, фенолы и хлорфенолы, ПАУ, ПХБ, пестициды, диоксины и дибензофураны и др.) в атмосферном воздухе, воздухе рабочей зоны промышленных предприятий, воздухе административных зданий и жилых помещений, в промышленных выбросах и выдыхаемом воздухе.

С позиций современной «экоаналитики» последовательно рассмотрены все этапы аналитической процедуры определения загрязнений воздуха — отбор проб, пробоподготовка, хроматографическое разделение, приготовление стандартных смесей веществ, детектирование, качественный и количественный анализ. Особое внимание традиционно уделяется двум главным проблемам экологической аналитической химии — пробоподготовке и идентификации приоритетных загрязнителей на фоне многочисленных сопутствующих примесей, поскольку этими стадиями во многом определяется достоверность получаемых результатов.

* Другов Ю. С., Березкин В. Г. Газохроматографический анализ загрязненного воздуха. — М.: Химия, 1981, 254 с.

Другов Ю. С., Беликов А. Б., Дьякова Г. А., Тульчинский В. М. Методы анализа загрязнений воздуха. — М.: Химия, 1984, 384 с.

Berezkin V. G., Drugov Yu. S. — Gas Chromatography in Air Pollution Analysis. Amsterdam: Elsevier, 1991, 211 pp.

В монографию включены рутинные и оригинальные методики контроля качества воздуха, загрязненного органическими и металлоорганическими соединениями и неорганическими газами, позволяющие проводить измерение содержаний токсичных веществ в экспрессном варианте, а также в режиме мониторинга.

Мы надеемся, что это практическое руководство будет востребовано профессионалами, использующими в работе газовую хроматографию. Кроме того, оно может оказаться полезным и молодым специалистам при совершенствовании навыков такоко специфического анализа, как определение загрязнений в одной из самых сложных матриц — загрязненном воздухе.

Введение

Воздух не знает межгосударственных границ, и загрязнения, попавшие в воздушный океан распространяются по всей планете: в заповедниках и национальных парках в воздухе обнаруживают те же токсичные химические соединения, что и в промышленных регионах и мегаполисах, хотя и в меньших количествах.

Киотский протокол (Япония, 1997 г.), регламентирующий количество вредных выбросов в атмосферу, не подписали США (на которые приходится 35% выбросов вредных веществ в атмосферу), Австралия и некоторые другие страны*. По мнению международных экспертов—экологов**, к середине XXI в. исчезнет около 1 млн биологических видов (животных и растений) из 4 млн ныне существующих на Земле. Причина экологического бедствия — существенное потепление климата нашей планеты (которое проявляется как засухи, таяние льдов, обмеление рек и наступление пустынь) из-за парникового эффекта, обусловленного увеличением вредных выбросов в атмосферу.

Наряду с промышленными предприятиями существенный вклад в загрязнение городского воздуха (особенно в мегаполисах) вносит автотранспорт. Автопарк Москвы оценивается в 3 млн автомобилей; кроме того, около 0,5 млн машин ежедневно приезжает в Москву из других городов и стран. По этой причине более 90% всех загрязнений московского воздуха приходится на долю выхлопных газов автомобилей и лишь 8% на долю промышленных предприятий. Через каждого москвича в год «проходит» примерно 140 кг вредных веществ; в воздухе мегаполиса обнаружено более 1500 токсичных химических соединений.

По мнению российских экологов, многие промышленные регионы России можно рассматривать как «территории выживания», где люди, сами того не подозревая, ежедневно рискуют своим здоровьем. Депутаты—экологи Государственной Думы РФ третьего созыва считают***, что России нужен статус международного экологического донора, так как леса нашей страны поглощают вредные выбросы в атмосферу многих стран мира с развитой промышленностью, за что следует платить экологическую ренту.

* Государственная дума Российской Федерации ратифицировала Киотский протокол в октябре 2004 г.

** См. журнал «Nature», январь, 2004 г.

*** Радио России от 25 ноября 2003 г.

Борьба с загрязнением атмосферы невозможна без эффективных методов контроля качества воздуха, особенно в режиме мониторинга. Для этой цели лучше всего подходят хроматографические методы; главное место среди них занимает газовая хроматография. Этим методом можно определять в воздухе практически любые токсиканты — от неорганических газов до летучих органических и металлоорганических соединений.

В предлагаемом читателю практическом руководстве рассматриваются газохроматографические методы определения загрязнений в атмосферном воздухе и промышленных ядов в воздухе рабочей зоны промышленных предприятий. Подробно обсуждаются все стадии аналитического процесса — от пробоподготовки до идентификации и количественного определения приоритетных загрязнителей воздуха с учетом новейших технологий экоаналитических измерений, а также метрологическая оценка результатов анализа. Приводятся многочисленные примеры экоаналитических методик контроля воздуха (атмосфера, воздух рабочей зоны, воздух жилых и административных зданий, промышленные выбросы и выдыхаемый воздух), в том числе и в режиме мониторинга, на основании работ, опубликованных в 1998—2005 гг.

Руководство адресовано специалистам в области экологической аналитической химии, а также сотрудникам СЭС и природоохранных организаций. Эта книга может оказаться полезной студентам и аспирантам химических и экологических вузов, а также гигиенистам, токсикологам, экологам, метеорологам и сотрудникам экологической милиции.

Глава I. Воздух как объект анализа

Более 99,9% сухого атмосферного воздуха состоит из азота, кислорода и аргона и лишь около 0,1% приходится на долю диоксида углерода, криптона, неона, гелия, ксенона и водорода. Однако даже в чистом воздухе содержатся следовые количества (от 0,003 до 0,25 мг/м³) оксида углерода, озона, оксидов азота и аммиака, а также 0,5—1,5 мг/м³ водорода и метана (табл. I.1). Присутствие небольших количеств этих газов в воздухе объясняется существованием свободного озона в верхних слоях атмосферы, а также процессами гниения и разложения (аммиак, метан, оксиды углерода и азота) или атмосферными явлениями (диоксид азота). Все другие соединения (твердые, жидкие и газообразные вещества, изменяющие естественный состав атмосферы), попадающие в воздух из различных источников (в основном антропогенного происхождения), классифицируются как загрязнители [2, 3].

Таблица I.1. Концентрация и общее количество газов в атмосфере [1]

Вещество	Концентрация в чистом сухом воздухе на уровне моря	Общее количество в атмосфере (10 ⁹ т)
Азот (N ₂)	78,084%*	3 900 000
Кислород (O ₂)	20,9476%	1 200 000
Аргон (Ar)	0,934%	67 000
Водяной пар (H ₂ O)	Не учитывается	14 000
Оксид углерода (CO ₂)	346 млн ⁻¹	2600
Неон (Ne)	18,18 млн ⁻¹	65
Криптон (Kr)	1,14 млн ⁻¹	17
Метан (CH ₄)	2 млн ⁻¹	4
Гелий (He)	5,24 млн ⁻¹	4
Озон (O ₃) летом	<0,07 млн ⁻¹	3
зимой	<0,02 млн ⁻¹	
Ксенон (Xe)	0,087 млн ⁻¹	2
Оксид азота (N ₂ O)	0,5 млн ⁻¹	2
Моноксид углерода (CO)	Следы	0,6
Водород (H ₂)	0,5 млн ⁻¹	0,2
Аммиак (NH ₃)	Следы	0,02
Оксиды азота (NO ₂)	<0,02 млн ⁻¹	0,013
(NO)	Следы	0,005
Диоксид серы (SO ₂)	<1 млн ⁻¹	0,002
Сероводород (H ₂ S)	Следы	0,001

* По объему.

1. Источники загрязнения атмосферы

Главный вклад в загрязнение воздушного бассейна вносит промышленность, особенно в местах ее концентрации. Основными источниками индустриальных загрязнений воздуха являются тепловые электростанции (ТЭС), работающие на каменном угле и выбрасывающие в атмосферу сажу, золу и диоксид серы; металлургические заводы, выбросы которых со-

держат сажу, пыль, оксид железа и диоксид серы, а иногда и фториды; цементные заводы — источники огромного количества пыли.

Крупные предприятия по производству продукции неорганической химии загрязняют атмосферу, в зависимости от технологического процесса, самыми различными по составу газами (диоксид серы, тетрафторид кремния, фтороводород, оксиды азота, хлор, озон). Заводы по производству целлюлозы, очистке нефти, отличаются выбросами в атмосферу дурнопахнущих газообразных отходов (одорантов). Предприятия нефтехимии (нефтеперегонные заводы, переработка нефти, органический синтез) служат источником поступления в воздух углеводородов и органических соединений других классов (амины, меркаптаны, сульфиды, альдегиды, кетоны, спирты, кислоты, хлоруглеводороды и др.). Кроме того, все промышленные предприятия располагают собственными отопительными и энергетическими системами, отходящие газы которых тоже загрязняют воздух.

Загрязнение атмосферного воздуха предприятиями химической промышленности обусловлено следующими причинами [2].

1. Неполный выход продукции (неполнота протекания реакции, потери конечного продукта и др.).
2. Выброс в атмосферу примесей и загрязнений при переработке сырья (фтористых соединений из природных фосфатов и руд; диоксида серы и сероводорода из природного газа, сырой нефти и каменного угля; мышьяка и селена из серного колчедана при производстве серной кислоты и т. д.).
3. Потери веществ, используемых в производственных процессах, например летучих органических растворителей, сероуглерода и сероводорода при изготовлении искусственного шелка и вискозы; оксидов азота при камерном и башенном способах производства серной кислоты; соединений фтора при производстве алюминия и др.
4. Попадание в воздух пахучих веществ и продуктов окисления и деструкции в результате процессов термоокислительной деструкции, нагревания или сушки (производство продуктов питания, мыла, клея и изделий из дерева, окраска автомобилей, синтез и переработка полимерных материалов, производство растворителей и др.).

Весьма существенную роль (70–80%) в загрязнении воздуха крупных городов играют отработавшие газы автомобилей, а также процессы испарения топлива. Содержание вредных веществ в отработавших газах автомобилей в значительной степени зависит от условий эксплуатации двигателей. Двигатель, работающий на бензине, практически не оказывает какого-либо влияния на содержание в атмосферном воздухе диоксида углерода, но он является непосредственным источником загрязнения воздуха такими веществами, как оксид углерода (образуется в результате неполного сгорания бензина в цилиндрах двигателя), газообразные углеводороды парафинового и олефинового ряда и неизменившиеся составные части топлива, высококипящие полициклические ароматические углеводороды и сажа, продукты неполного окисления топлива (например, альдегиды), галогенуглеводороды, тяжелые металлы (например, свинец в этилирован-

ном бензине) и оксиды азота, образованию которых способствуют процессы, происходящие при сгорании топлива.

Выхлопные газы, содержащие реакционноспособные олефиновые углеводороды и оксиды азота, могут под действием солнечной радиации вступать в фотохимические реакции в атмосфере, приводящие к образованию токсичного смога, губительного для растений и конструкционных материалов и вредного для живых организмов [3].

Стационарные источники промышленного происхождения (дымовые газы, отходящие газы плавильных печей металлургического производства, установок каталитического крекинга, отходящие газы ТЭС и других энергетических комплексов) и извержение вулканов загрязняют атмосферу углеводородами. Значительно большее количество углеводородов и оксидов углерода выделяется в воздух в результате лесных пожаров. Выбросы мусоросжигательных заводов могут загрязнять атмосферный воздух многими токсичными веществами, в том числе и диоксинами [4]. В атмосфере может постоянно находиться более 300 потенциальных загрязнителей, причем число их неуклонно растет. Главными из них являются оксиды углерода, азота и серы, углеводороды, фотооксиданты, а также твердые взвешенные частицы [3]. Особенно много токсичных химических соединений попадает в воздух с промышленными выбросами [5, 6].

2. Классификация загрязнителей воздуха

В зависимости от источника и механизма образования различают первичные и вторичные загрязнители воздуха. Первые 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 (кислород, озон, аммиак, вода) 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 [6].

С учетом токсичности и потенциальной опасности загрязнителей, их распространенности и источников эмиссии они были разделены условно на несколько групп [2]: 1) основные (критериальные) загрязнители атмосферы — оксид углерода, диоксид серы, оксиды азота, углеводороды, твердые частицы и фотохимические оксиданты; 2) полициклические ароматические углеводороды (ПАУ); 3) следы элементов (в основном металлы); 4) постоянные газы (диоксид углерода, фторхлорметаны и др.); 5) пестициды; 6) абразивные твердые частицы (кварц, асбест и др.); 7) разнообразные загрязнители, оказывающие многостороннее действие на организм [нитрозамины, озон, полихлорированные бифенилы (ПХБ), сульфаты, нитраты, альдегиды, кетоны и др.]. Все критериальные загрязнители относятся к первичным загрязнителям атмосферы.

Концентрация *углеводородов*, выделяющихся в воздух из природных источников, немногим более 1 мг/м³. Ежегодная эмиссия углеводородов со-

ставляет $3 \cdot 10^8$ т в год, причем 50% этого количества обусловлено работой транспорта, около 15% составляет выделение углеводородов при сгорании жидкого топлива в жилых районах и ТЭС, а 26% приходится на сгорание угля, мусора (в среднем на планете приходится уничтожать около 1 м^3 отходов в год на человека) и испарение топлива и растворителей. В «усредненном» автомобильном выхлопе содержится около 400 мг/м^3 парафиновых, 120 мг/м^3 ацетиленовых, 200 мг/м^3 ароматических и 300 мг/м^3 олефиновых углеводородов [1, 2].

Содержащиеся в атмосфере *твердые частицы* представляют собой пыль, песок, золу, сажу, вулканическую пыль и аэрозоли органической (высокомолекулярные соединения) и неорганической природы. Часто токсичность твердых частиц обусловлена адсорбцией на их поверхности таких опасных соединений, как ПАУ или нитрозамины.

Фотооксиданты образуются в атмосфере при взаимодействии реакционноспособных углеводородов и оксидов азота под действием УФ-радиации. В конечном итоге образуются высокотоксичные вещества: пероксиацетилнитрат, пероксибензоилнитрат и др.). Уже при концентрации $0,2 \text{ мг/м}^3$ эти соединения обладают резким лакриматорным действием, повреждают растения и разрушают резину. Еще более токсичны пероксибутил- и пероксипропилнитраты. Соединения этой группы нестойки, особенно при повышенной температуре, и разлагаются с образованием более простых продуктов, например метилнитратов и диоксида углерода. Оксиданты загрязняют воздушный бассейн большинства крупных городов мира, поскольку их образование связано с развитием промышленности и автотранспорта [2, 3].

Следующая группа загрязнителей — *полициклические ароматические углеводороды (ПАУ)* — могут быть как первичными, так и вторичными загрязнителями атмосферы и обычно адсорбируются на твердых частицах. Многие из ПАУ отличаются выраженным канцерогенным, мутагенным и тератогенным действием и представляют серьезную угрозу для человека. Основным источником эмиссии ПАУ являются ТЭС, работающие на нефти или каменном угле, а также предприятия нефтехимической промышленности и автотранспорта [4].

Из нескольких миллионов известных в настоящее время химических соединений лишь около 8000 были проверены на канцерогенную активность. В настоящее время установлено, что более 1500 химических соединений, являющихся потенциальными загрязнителями атмосферы, обладают выраженными канцерогенными свойствами (ПАУ, нитрозамины, галогенуглеводороды и др.). Содержание ПАУ и других канцерогенных веществ, попадающих в атмосферу с выбросами промышленных предприятий, составляет в крупных промышленных центрах около 80% от общего загрязнения окружающей среды [2, 7].

Основным источником эмиссии *фреонов (фторхлорметанов)* являются рефрижераторные установки. Аккумулируясь в стратосфере, постоянные газы в результате цепных реакций разрушают слой озона, который защищает расположенные ниже слои атмосферы от солнечного излучения высокой энергии. В результате этого CO_2 , хотя и не является токсичным в обычном

смысле этого слова, по мнению некоторых ученых, является причиной глобального изменения температуры атмосферы Земли, что приводит к изменению климата нашей планеты вследствие «тепличного» эффекта*.

Из *пестицидов*, которые обычно распыляют с самолетов, особенно токсичны фосфорорганические пестициды, при фотолизе которых в атмосфере образуются продукты еще более токсичные, чем исходные соединения [4].

Так называемые «*абразивные*» *частицы*, к которым относятся диоксид кремния и асбесты, при респираторном проникновении в организм человека вызывают серьезные заболевания (например, силикозы). Загрязнители последнего класса, из которых наиболее важны сульфаты, нитраты и нитрозамины, являются продуктами реакций первичных загрязнителей атмосферы. Например, обладающие выраженной канцерогенной активностью нитрозамины, найденные, в частности, и в табачном дыме, образуются в атмосфере при взаимодействии аминов с оксидами азота. К потенциальным канцерогенам относят и такие широко распространенные загрязнители воздуха, как *полихлорбифенилы*, которые обычно добавляют к пестицидам для усиления действия ядохимикатов [4]. Источники эмиссии некоторых важных загрязнителей атмосферы и их концентрации в промышленности и сельских регионах приведены в табл. 1.2.

Таблица 1.2. Концентрация загрязнителей атмосферы [2]

Токсичные примеси	Источники эмиссии	Концентрация в городах, мг/м ³	Концентрация в сельских районах, мг/м ³
Монооксид углерода	Автомобильные выхлопы	5,0	0,1
Диоксид серы	Сжигание нефти	0,2	0,002
Оксид азота	Горение (окисление)	0,2	0,002
Диоксид азота	То же	0,1	0,001
Озон	Атмосферные фотохимические реакции	0,3	0,01
Метан	Природный газ. Процессы гниения	3,0	1,4
Этилен	Автомобильные выхлопы	0,05	0,001
Ацетилен	То же	0,07	0,001
Пероксиацетилнитрат (ПАН)	Атмосферное фотоокисление олефинов	0,03	0,001
Олефины C ₃ –C ₈	Автомобильные выхлопы	0,02	0,001
Сумма углеводородов (кроме метана)	То же	2,0	0,005
Аммиак	Гниение	0,01	0,01
Сероводород	То же	0,004	0,002
Формальдегид	Неполное сгорание	0,05	0,001

Степень загрязнения атмосферного воздуха сильно колеблется во времени и в пространстве, причем колебания эти связаны как с особенностями источников поступления в воздух загрязняющих его веществ, так и с влиянием метеорологических и топографических факторов.

* Монреальская конвенция 1987 г. запрещает выброс в атмосферу озоноразрушающих веществ — фторхлоруглеводородов (фреонов, хладонов). Выполнение этого запрета во многих странах мира (в том числе и в России) привело к тому, что громадная озоновая дыра над Антарктидой стала постепенно уменьшаться из-за снижения выброса фреонов в атмосферу. К 2052 г. она должна совсем исчезнуть с учетом динамики снижения выбросов.

чение), а также каталитическими свойствами присутствующих в воздухе твердых частиц и следов тяжелых металлов.

Значительные изменения претерпевают попадающие в воздух диоксид серы и сероводород, галогены и межгалогенные соединения, оксиды азота и аммиак, альдегиды и амины, сульфиды и меркаптаны, нитросоединения и олефины, полиядерные ароматические углеводороды и пестициды. Иногда эти реакции могут служить причиной не только качественных, но и количественных изменений в глобальном составе атмосферы планеты, приводящих к изменению климата на Земле. Аккумулируясь в верхних слоях атмосферы, фторхлоруглеводороды фотолитически разлагаются с образованием оксидов хлора, которые взаимодействуют с озоном, уменьшая его концентрацию в стратосфере.

Аналогичный эффект наблюдается и при реакциях озона с оксидами серы, оксидами азота и углеводородами. В результате разложения вносимых в почву азотных удобрений происходит эмиссия в атмосферу оксида азота NO, который взаимодействует с атмосферным озоном, превращая его в кислород. Все эти реакции уменьшают содержание озона в слоях атмосферы на высоте 20–40 км, которые защищают приземный слой атмосферы от солнечной радиации высокой энергии. Подобные превращения приводят к глобальным изменениям климата планеты.

4. Состав загрязнений воздуха

Вредное влияние на организм загрязненного атмосферного воздуха часто усугубляется при соприкосновении человека в условиях производства с различными химическими веществами, многие из которых в значительной степени загрязняют воздух производственных помещений. Влияние последнего фактора на здоровье работающих может быть очень значительным и во много раз превосходить эффект загрязненной атмосферы [3].

Научно-технический прогресс в промышленном производстве привел к расширению использования природных ресурсов. Если в начале XX века использовали 19 химических элементов, то к середине его в промышленное производство было вовлечено около 50 элементов, а в 70-х годах — уже более 100. Эти изменения в промышленном производстве, естественно, сказались на составе промышленных выбросов, что привело к качественно новому загрязнению атмосферного воздуха, в частности аэрозолями тяжелых и редких металлов. Наряду с новыми загрязнениями природного характера во внешней среде появились синтетические соединения, не существующие и не образующиеся в природе. Исследования показали, что некоторые новые синтетические соединения оказались в биологическом отношении высокоактивными, а токсичность многих из используемых в промышленности веществ пока еще мало изучена [4–8].

Если в настоящее время насчитывается около 300 возможных загрязнителей атмосферного воздуха, то вредные химические вещества, попадающие в воздух производственных помещений (воздух рабочей зоны), еще более многочисленны. Развитие промышленности и внедрение новой технологии постоянно увеличивает число органических и неорганических веществ различ-

[. . .]