

## ОСНОВНІ ПУБЛІКАЦІЇ

УДК 543.27 (031)

Л. Г. АЛЕКСАНДРОВА

### ПРОБЛЕМЫ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ ВОЗДУШНОЙ СРЕДЫ

Показано необхідність контролю за рівнем вмісту токсичних хімічних речовин в повітрі робочої зони, вимоги до методик визначення токсикантів, включаючи вимірювання концентрацій за допомогою індикаторних трубок. Висвітлено стан аналітичної бази в Україні. Розглянуто проблеми, пов'язані з відбором проби повітря.

The necessity of control of toxic chemical compounds level containing in the air of working area, and the demands to the methods of toxicants determination including the measuring of concentrations with use of indicator tubes are shown in the article. The situation of analytical base in Ukraine and problems, concerning the air sample selection are described.

Глобальное загрязнение стойкими химическими веществами окружающей среды стало результатом интенсивной хозяйственной деятельности человека конца XX столетия. Известно, что многие химические вещества, которые используются в народном хозяйстве и быту, могут представлять потенциальную угрозу для здоровья человека, воздействуя на него различными путями: ингаляционным (при вдыхании), пероральным (с продуктами питания, водой) и через кожу (при попадании на незащищенную поверхность кожи). Например, в период с 1986 по 1989 годы наибольшее количество пострадавших от острых профессиональных отравлений регистрировалось в сельском хозяйстве при применении пестицидов и в машиностроительной промышленности. Хронические интоксикации чаще всего выявлялись в металлургии, сельском хозяйстве и химической промышленности.

Одним из самых вредных для здоровья остается литейное производство в машиностроении [1]. Рабочие подвергаются воздействию не только высоких уровней запыленности, шума, вибрации, электромагнитных полей, но и таких вредных веществ, как оксид углерода, фенол, формальдегид, метанол, аммиак, цианистый водород, фурфурол, аэрозоли соединений меди, марганца, цинка, алюминия, свинца, хрома, железа. К примеру, если на участках *гальванических* це-

хов в работе используются соли тяжелых металлов, натрия и калия, различные органические соединения, а также кислоты и щелочи, то многие из них в виде аэрозолей и паров поступают в воздух рабочей зоны. В *красильных* цехах в воздухе нередко обнаруживаются пары растворителей, лакокрасочные аэрозоли и пигменты, содержащие оксиды хрома, цинка, свинца, титана. В цехах *масляных эмалей* в лакокрасочном производстве при приготовлении замесов и составлении эмалей присутствуют различные химические вещества, содержание которых может превышать предельно допустимую концентрации в воздухе рабочей зоны (ПДК р. з.) от 2,5 до 5,4 раз [2]. При использовании *смазочно-охлаждающих жидкостей* различного состава в воздух рабочей зоны поступают десятки химических соединений, среди которых содержание амиака, аэрозолей минеральных масел, сернистого ангидрида, хлористого водорода, триэтаноламина, изопропилового спирта, предельных углеводородов также может превышать ПДК р. з. в несколько раз [3]. При изучении *ингибиторов коррозии металлов* было установлено, что эти вещества, иногда с превышением ПДК р. з. до 10 раз, могут выделяться в воздух на всех этапах технологического процесса [4]. Примеров подобного рода можно привести немало.

Итак, при значительном загрязнении химическими веществами среды обитания человека как в процессе производства и применения в различных отраслях промышленности, сельском хозяйстве, так и в быту, особую значимость приобретает контроль за уровнем содержания вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Необходимость измерения малых концентраций вредного вещества за короткий промежуток времени определяет особые требования к методу анализа. При этом метод анализа должен отличаться высокой чувствительностью и обеспечивать измерение концентрации исследуемого вещества на уровне 0,5 ПДК р. з. при длительности отбора пробы воздуха 15 мин, а в случае веществ, обладающих механизмом фиброгенного действия – до 30 мин в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.005–88 "ССБТ. Воздух рабочей зоны. Общие санитарно-гигиенические требования". Кроме этого, суммарная погрешность метода измерения исследуемого вещества не должна превышать  $\pm 25\%$ . В решении этой проблемы, т. е. осуществлении надежного гигиенического контроля важную роль играет знание химической природы, физико-химических свойств исследуемого соединения, а также возможные уровни содержания других присутствующих в воздухе химических веществ, количественное определение которых осуществляется соответствующими методами физико-химического анализа.

В Украине для определения химических загрязнителей в воздухе рабочей зоны (идентификация и измерение концентраций) применяют хроматографические методы (газоадсорбционную, газожидкостную, тонкослойную хроматографию), абсорбционную спектрофотометрию, фотометрию в УФ и видимой области спектра, полярографию, вольтамперометрию, ионометрию. В последнее время для определения микроколичеств пестицидов и некоторых лекарственных

веществ используется метод высокоэффективной жидкостной хроматографии, капиллярной газожидкостной хроматографии с программным компьютерным обеспечением, а для идентификации проб неизвестного состав — хроматомасс-спектрометрию. Зачастую наиболее эффективным оказывается сочетание различных методов анализа для решения сложных задач, связанных с идентификацией исследуемых соединений.

В настоящее время имеется около 2700 методик определения более 1900 химических веществ в воздухе рабочей зоны, официально утвержденных с 1977 года. Из них примерно 38,8 % составляют методики с использованием фотометрического метода анализа; 35,6 % — газовой хроматографии, 2,5 % — тонкослойной хроматографии; 9,6 % — полярографии; 1,5 % — атомно-абсорбционной спектрометрии; 12 % — других физико-химических методов. Большее количество методик, чем количество исследуемых веществ, обусловлено тем, что для определения некоторых соединений имеется по несколько альтернативных методик анализа. Так, например, для определения дибутилфталата имеется три газохроматографических (ГХ) и одна методика на основе тонкослойной хроматографии (ТСХ); для определения диметилтерефталата — три ГХ и одна на основе фотометрии (ФМ); для сероводорода — одна ГХ и две ФМ; для сероуглерода — одна ГХ, одна на основе люминесценции и одна ФМ; для капролактама — три ГХ и одна ФМ; для ксилолов — 12 ГХ и три ФМ; для толуола 19 ГХ и три ФМ; для фенола — шесть ГХ, две ТСХ, одна ФМ и одна на основе полярографии (ПГ); для хлорфенола — одна ГХ, одна ФМ и одна ТСХ; для винилацетата — одна ГХ, одна ФМ и одна — на основе бумажной хроматографии (БМ); для оксида этилена — две ГХ и одна ФМ; для этилацетата — восемь ГХ и одна ФМ; для метана, этана и гексана — по пять ГХ. Этот ряд можно было бы продолжить. Существование альтернативных методик анализа одного и того же вещества, например ГХ, ФМ, ТСХ, или иное сочетание методов, позволяет более точно и правильно идентифицировать исследуемое вещество, особенно в сложной газовоздушной смеси. Наличие же нескольких ГХ методик для определения одного и того же вещества объяснимо тем, что разные авторы разрабатывали методики для конкретных предприятий и условий производства, с одной стороны, а с другой — использовали, а затем и предлагали для утверждения, те хроматографические колонки, носители и неподвижные фазы, которые имелись у них под рукой, а также способы отбора пробы воздуха, которые были апробированы ими на конкретных производствах. В значительной части ГХ методик обеспечивается раздельное определение летучих компонентов смеси производственной воздушной среды.

В целом же, существование альтернативных методик дает возможность выбрать ту, для реализации которой имеются подходящие условия: хроматографические колонки и приборы, соответствующие реактивы и измерительная аппаратура, сорбционный фильтрующий материал и т. д. Вместе с тем, ряд методик и приемов, которые в этих методиках описаны (не только для ГХ), со

временем устарели, поскольку в них в свое время были заложены аппаратура, приборы, устройства, удовлетворявшие требованиям того времени, но которые в настоящее время уже не выпускаются. Часть методик нуждается в проверке такого чрезвычайно важного показателя, как суммарная погрешность метода измерения. К таким нормативным документам относятся методики, утвержденные в 1976, 1977, 1979 гг. и опубликованные в сборниках: "Методические указания на определение вредных веществ в воздухе" выпуск 1–5 (Москва, ЦРИА "Морфлот", 1981); выпуск XIII (Москва, ЦРИА "Морфлот", 1979); выпуски XIV и XV (Москва, МЗ СССР, 1979). Однако, это не простая задача, так как требует определенной финансовой поддержки для её решения, а также определенных усилий разработчиков методик и соответствующих структур, которые эти методики утверждают.

Для определения химических соединений, находящихся в воздухе в виде газов и паров (арсин, аммиак, винилхлорид, хлор, озон, сероводород, фосген, оксиды углерода и азота, синильная кислота, сернистый ангидрид, бензол, стирол и др.), современный рынок аппаратуры предлагает, в основном, зарубежные (переносные и стационарные) газоанализаторы: ионизационные, фотоколориметрические, электрохимические, флуоресцентные, хемилюминесцентные и др. Особого внимания заслуживает широкий выбор газовых и жидкостных хроматографов с определенным набором детектирующих систем и программным обеспечением хроматографического анализа.

Подавляющее большинство вредных химических веществ определяют в лабораторных условиях, после соответствующего отбора пробы воздуха и доставки в лабораторию. Получение результатов непосредственно на месте отбора пробы иногда обеспечивается использованием экспрессных методов с помощью индикаторных трубок. Уже многие годы этот метод, так же как и пассивная дозиметрия, достаточно широко используется за рубежом. Особенно эффективным оказывается применение индикаторных трубок для контроля токсических, взрыво- и пожароопасных веществ в аварийных ситуациях, при проведении сварочных работ в газоопасных местах, для контроля герметичности оборудования, для установления необходимости использования средств индивидуальной защиты организма и в некоторых других случаях [5]. В соответствии с ГОСТ 12.1.014–84 относительная погрешность измерения концентрации вредных веществ в воздухе индикаторными трубками не должна превышать  $\pm 35\%$  в интервале от 0,5 до 2,0 ПДК и  $\pm 25\%$  при концентрации выше 2,0 ПДК при температуре окружающего воздуха от 15 до 30 °C, относительной влажности воздуха от 30 до 80 % и барометрическом давлении от 90 до 104 кПа (675–780 мм рт. ст.). Допускается увеличение погрешности до  $\pm 60\%$  в интервале концентраций от 0,5 до 1,0 ПДК, что должно быть обязательно указано в соответствующей нормативной документации. В соответствии с упомянутым выше стандартом, нижняя граница интервала измерений должна быть не более 0,5 ПДК, а верхняя – не менее 5,0 ПДК. К сожалению, индикаторные трубки, изготавливаемые в Украине, позволяют эксп-

рессно оценить содержание около двух десятков соединений (аммиак, ацетилен, ацетон, бензин, бензол, ксиол, оксиды азота и углерода, толуол, углеводороды нефти, хлор и некоторые другие), в то время как распространенные за рубежом (выпускаемые фирмой Дрегер) позволяют контролировать в воздухе более 200 химических веществ.

Ежегодно исследуются десятки тысяч проб воздуха. Только высокая и гарантированная точность результатов измерений концентраций токсических химических веществ в воздухе может обеспечить правильность принимаемых решений. Например, изменение хода технологического процесса меняет состав промышленных выбросов, что должно учитываться при постановке аналитической задачи относительно обоснования контроля содержания того или иного вещества и, что особенно важно, выбора метода его определения.

Проведение аналитических определений тесно связано с необходимостью использования стандартных образцов (СО) исследуемых соединений. В промышленно развитых странах выпуск СО занимаются сотни организаций; в Украине наиболее известен в этом плане Физико-химический институт в Одессе. Однако, задача обеспечения качества СО и сферы его эффективного применения продолжает оставаться актуальной.

Кроме индикаторных трубок, актуальными для Украины остаются вопросы, связанные с отбором проб воздуха: 1) пассивная дозиметрия, использование которой крайне ограничено из-за отсутствия среднесменных ПДК р. з., и отсутствие соответствующих методик анализа, а также самих дозиметров; 2) ограниченный ассортимент твердых сорбентов и практически отсутствие научных исследований в области использования сорбционного материала для отбора паров и аэрозолей веществ различной химической природы, в частности, пестицидов; 3) недостаточный ассортимент стандартных концентрационных (сорбционных) трубок (аллонжей), поглотительных приборов, стеклянных фильтров, газовых пипеток, используемых для отбора проб воздуха.

Острой потребностью остается необходимость обновления аналитической аппаратуры, которая во многих лабораториях уже физически и морально устарела. Конечно же, разработка методов анализа химических веществ в воздухе должна осуществляться лицами, имеющими высокую квалификацию и достаточный опыт аналитической работы.

В последние годы в Украине сформировался круг разработчиков методик определения вредных веществ в воздухе рабочей зоны, куда входят такие учреждения: Институт химической технологии и промышленной экологии (ВАТ "Краситель", г. Рубежное Луганской области), УкрНИИ фармакотерапии эндокринных заболеваний (г. Харьков), Государственный научный Центр лекарственных средств ГОСКОММЕДБИОПРОМА (г. Харьков), Харьковский НИИ гигиены труда и профзаболеваний, Украинский научный гигиенический центр МЗ Украины (г. Киев), Донецкий медицинский институт, Украинский НИИ полиграфической промышленности (г. Львов) и Институт медицины труда

АМН Украины (г. Киев). Среди разработчиков методик определения пестицидов находятся Институт экогигиены и токсикологии им. Л. И. Медведя (г. Киев), Национальный медицинский университет (г. Киев) и Киевский университет последипломного образования.

Разработанная в лабораторных условиях методика, отвечающая существующим требованиям, должна быть проверена в производственных условиях и метрологически обеспечена. В настоящее время назрела необходимость в обновлении справочной и методической литературы, изданной еще во времена СССР и не потерявшей актуальности сегодня, в более активном обмене опытом в области промышленно-санитарного анализа не только на конференциях и симпозиумах, но и на страницах журналов, издаваемых в Украине и за рубежом.

1. *Нагорний П. Я., Коротка Л. П., Чубарь В. Ю. та ін. Сучасні проблеми гігієни праці в машинобудуванні / Актуальні проблеми гігієни праці і профпатології в машинобудуванні та хімічній промисловості* (тези доп. наук.-практ. конф., присвячені 75-річчю інституту (24–25 червня 1998 р.). – Харків: МОЗ України, Харківський НДІ гігієни праці та профзахворювань, 1998. – С.6–8.
2. Ульянова Ж. В., Землякова Т. Д., Троценко А. Н. и др. Оздоровление производственной среды рабочих зон основных профессий лако-красочного производства / Гигиена труда. Республ.межвед. сб. Вып.29. – К.: Здоров'я, 1993. – С.48–52.
3. Рожковская Г. П., Горобец Е. К., Ледовских Н. Г. и др. Сравнительная оценка условий применения новых водосмешиваемых и масляных смазочно-охлаждающих технологических сред / Гигиена труда. Республ. межвед. сб. Вып. 29. – К.: Здоров'я, 1993. – С.72–77.
4. Паустовская В. В. Ингибиторы коррозии металлов и гигиенические проблемы // Проблемы медицины труда. – К.: Институт медицины труда АМНУ. – 1998. – С.134–139.
5. Муравьева С. И., Буковский М. И., Прохорова Е. К. и др. Руководство по контролю вредных веществ в воздухе рабочей зоны: Справ. изд. – М.: Химия, 1991. – 368 с.

Институт медицины труда  
АМН Украины, Киев

Получено  
15.01.2001