

Ю. С. Другов, А. А. Родин

МОНИТОРИНГ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ

500

МЕТОДИК



ИЗДАТЕЛЬСТВО

БИНОМ

Оглавление

Принятые сокращения	3
Введение	5
Глава I. Приоритетные загрязнители воды	7
1. Перечень приоритетных загрязнителей воды	7
2. Определение приоритетных загрязнителей воды	8
2.1. Питьевая вода и поверхностные воды	13
2.1.1. Тригалогенметаны	24
2.1.2. Новые технологии пробоподготовки	35
2.1.3. Летучие органические вещества	42
2.1.4. Метил- <i>трет</i> -бутиловый эфир	74
2.1.5. Фталаты и адипинаты	75
2.1.6. Пестициды	77
2.1.7. Хлорированные вторичные продукты при дезинфекции воды	92
2.1.8. Азот- и фосфорсодержащие пестициды	98
2.1.9. Диоксины	150
2.1.10. Полициклические ароматические углеводороды	154
2.1.11. Малолетучие органические соединения	180
2.1.12. Карбонильные соединения, спирты и эфиры	191
2.1.13. Металлорганические соединения	200
2.1.14. Фенолы	222
2.2. Сточные воды	231
2.2.1. Летучие галогенуглеводороды	241
2.2.2. Акрилонитрил и акролеин	248
2.2.3. Фенолы	249
2.2.4. Бензидины	279
2.2.5. Фталаты	281
2.2.6. Летучие ароматические углеводороды	284
2.2.7. Нитрозамины	285
2.2.8. Хлорорганические пестициды и полихлорированные бифенилы	286
2.2.9. Нитроароматические соединения и изофорон	300
2.2.10. Полициклические ароматические углеводороды	312
2.2.11. Галогенсодержащие эфиры	320
2.2.12. Хлорированные углеводороды	320
2.2.13. 2,3,7,8-Тетрахлордибензо- <i>p</i> -диоксин	321
2.2.14. Хлорированные гербициды	324
2.2.15. Триазиновые гербициды	338
2.2.16. Летучие органические соединения (газовая экстрак- ция)	355
2.2.17. Малолетучие органические соединения	360
2.2.18. Карбаматы и пестициды на основе мочевины	365
2.2.19. Азот- и фосфорсодержащие пестициды и гербициды .	387
2.2.20. Индивидуальные соединения	388
2.2.21. Металлорганические соединения и металлы	390
2.2.22. Нефтепродукты	392
Литература	407

Глава II. Почва. Опасные отходы	417
1. Контроль за загрязнением почвы	420
1.1. Отбор проб почвы	420
1.2. Оценка степени химического загрязнения почв	424
2. Определение токсичных органических веществ на свалках бытовых и химических отходов	425
2.1. Летучие галогенорганические соединения и ароматические углеводороды	427
2.1.1. Российские и европейские методики определения ЛОС	428
2.1.2. Пробоподготовка в анализе загрязненной почвы и отходов	439
2.2. Акролеин, акрилонитрил и ацетонитрил	454
2.3. Фенолы	454
2.3.1. Российские методики	456
2.3.2. Зарубежные методики	467
2.4. Фталаты	474
2.5. Хлорорганические пестициды и полихлорированные бифенилы	477
2.5.1. Пестициды	479
2.5.2. Полихлорбифенилы	499
2.5.3. Унифицированные методики	514
2.6. N-Нитрозосоединения	529
2.7. Нитроароматические соединения и циклические кетоны	530
2.8. Галогенсодержащие эфиры	531
2.9. Полициклические ароматические углеводороды	531
2.9.1. Российские методики определения ПАУ	534
2.9.2. Европейские методики определения ПАУ	549
2.9.3. Американские методики определения ПАУ	557
2.9.4. Рутинные анализы ПАУ	563
2.10. Хлоруглеводороды	570
2.11. Фосфорсодержащие пестициды	574
2.12. Хлорорганические гербициды	601
2.13. Гербициды на основе фенилмочевины. Феноксиксусные гербициды	609
2.14. Летучие органические соединения	612
2.15. Малолетучие органические соединения	616
2.15.1. Сложные смеси загрязнителей	616
2.15.2. Отравляющие и взрывчатые вещества	630
2.15.3. Смеси полициклических ароматических углеводородов и полихлорированных бифенилов	631
2.16. Нитроароматические соединения и нитроамины	633
2.17. Диоксины и дибензофураны	635
2.18. Нефтепродукты	644
2.18.1. Спектрометрия	644
2.18.2. Хроматография	651
2.19. Металлорганические соединения	653
2.19.1. Соединения олова	653
2.19.2. Ртуть и сопутствующие ей элементы	658
2.19.3. Соединения ртути	659
2.19.4. Соединения свинца	662
2.19.5. Другие металлы	662
2.19.6. Индивидуальные соединения	663
Литература	664
Глава III. Воздух	673
1. Источники загрязнения атмосферы	673
2. Химические реакции загрязнителей в атмосфере	678
3. Воздух рабочей зоны	679
4. Атмосферный воздух и здоровье	681

4.1. Взвешенные частицы	681
4.1.1. Силикоз и асбестоз	683
4.1.2. Воздействие металлической пыли	684
4.1.3. Пыль и аллергические заболевания	686
4.1.4. Диоксид азота	687
4.1.5. Диоксид серы	688
4.1.6. Моноксид углерода	688
4.2. Загрязненные территории России	689
5. Определение органических загрязнителей атмосферного воздуха	690
5.1. Летучие органические соединения	692
5.1.1. Сложные смеси летучих органических соединений	694
5.1.2. Алкилбензолы и галогенуглеводороды	721
5.1.3. Альдегиды и кетоны. Спирты	734
5.1.4. Амины, нитраты и нитрилы	751
5.1.5. Содержащие серу соединения	762
5.1.6. Несимметричный диметилгидразин	772
5.2. Малолетучие органические соединения	778
5.2.1. Полициклические ароматические углеводороды	778
5.2.2. Пестициды	787
5.2.3. Тетраэтилсвинец	801
5.2.4. Цианаты	808
5.2.5. Отравляющие вещества	809
5.3. Твердые атмосферные частицы и аэрозоли	811
5.3.1. Пробоотбор	813
5.3.2. Гликоли	815
5.3.3. Металлорганические соединения	817
5.3.4. Полициклические ароматические углеводороды	818
5.3.5. Хлорорганические супертоксиканты	822
6. Определение вредных веществ в воздухе рабочей зоны	826
6.1. Углеводороды	827
6.2. Хлоруглеводороды	828
6.3. Винилхлорид	829
6.4. Пестициды	840
6.5. Изоцианаты	849
7. Воздух жилых помещений и административных зданий	851
8. Определение загрязняющих веществ в промышленных выбросах	868
8.1. Приоритетные загрязнители	869
8.2. Углеводороды	871
8.3. Фреоны	877
8.3.1. Суммарное определение фреонов в промышленных выбросах	878
8.3.2. Аналитический контроль на производствах фреонов ..	879
Литература	882

Принятые сокращения

А	амины	ОБУВ	ориентировочно безопасный уровень воздействия
АА	ароматические амины	ОВ	отравляющие вещества
ААС	атомно-абсорбционная спектроскопия	ОДК	ориентировочно допустимая концентрация
АТХ	абсорбционная тонкослойная хроматография	ООС	оловоорганические соединения
АФЛС	атомно-флуоресцентный детектор	ПАН	пероксиацетилнитраты
АЭД	атомно-эмиссионный детектор	ПАУ	полициклические ароматические углеводороды
АФМС	атомно-эмиссионная спектрометрия	ПББ	полибромированные бифенилы
БД	бензидины	ПДК	предельно допустимая концентрация
ВВ	взрывчатые вещества	ПДМС	полидиметилсилоксан
ВСТ	внутренний стандарт	ПИД	пламенно-ионизационный детектор
ВЭЖХ	высокоэффективная жидкостная хроматография	ППУ	пенополиуретан
ГГС	галогенорганические гидроксилсодержащие соединения	ППФД	пульс-пламенно-фотометрический детектор
ГОС	галогенорганические соединения	ПРВ	прямой ввод образцов воды
ГСО	государственный стандартный образец	ПФА	парофазный анализ
д. в.	действующее вещество	ПФД	пламенно-фотометрический детектор
ДДМ	детектор на диодной матрице	ПХБ	полихлорированные бифенилы
ДЕР	derivatization	ПХДД	полихлорированные дибензо- <i>п</i> -диоксины
ДМД	детектирование с использованием диодной матрицы	ПХДФ	полихлорированные дибензофураны
ДОП	другие соединения	ПЭГ	полиэтиленгликоль
ЕРА	Американское агентство по защите окружающей среды	РГХ	реакционная газовая хроматография
ЕС	Европейское сообщество	РСК	реакционно-сорбционное концентрирование
ЖЖЭ	жидкостно-жидкостная экстракция	РТХ	распределительная (обращенная) тонкослойная хроматография
ЗПД	десорбция через замкнутую петлю	РФЛА	рентгено-флуоресцентный анализ
ИКС	инфракрасная спектроскопия	СДИ	селективное детектирование ионов
ИСП	индуктивно-связанная плазма	СКХ	сверхкритическая флюидная хроматография
ИХ	ионная хроматография	СЛГС	среднелетучие галогенорганические соединения
КГХ	капиллярная газовая хроматография	С _н	нижняя граница определяемых содержаний
КК	капиллярная колонка	СФЛ	спектрофлуориметрия
ЛА	летучие ароматические вещества	СФМ	спектрофотометрия
ЛГС	летучие галогенорганические соединения	СФЭ	сверхкритическая флюидная экстракция
ЛОС	летучие органические соединения	ТИД	термоионный (азотно-фосфорный) детектор
МВ	микроволновое излучение	ТРИА	триазины
МВИ	методика выполнения измерений	ТФМЭ	твердофазная микроэкстракция
МДУ	максимально допустимый уровень	ТФЭ	твердофазная экстракция
МОС	металлорганические соединения	ТЭС	тетраэтилсвинец
МС	масс-спектрометрическое детектирование	ФИД	фотоионизационный детектор
МСД	масс-селективный детектор	ФЛД	флуоресцентный детектор
НЖФ	неподвижная жидкая фаза	ФМ	фенилуретаны
НП	нефтепродукты	ФМД	флуориметрический детектор
НРГ	неорганические вещества	ФОП	фосфорорганические пестициды
НХБ	хлорнитробензолы	ФУП	пестициды на основе феноксиуксусных кислот
НХТ	хлорнитротолуолы		

4 Принятые сокращения

ХА хлоранилины
ХМС хромато-масс-спектрометрия
ХОП хлорорганические пестициды
ХТ хлортолуидины
ХФ хлорфенолы
ХЭ хлорированные эфиры
ЭЗД электронно-захватный детектор

ЭЛКД электролитический кондуктометрический
детектор
ЭПД электролитической проводимости детектор
ЭХ эксклюзивная хроматография
ЭХД электрохимический детектор (Холла)
NPD азотно-фосфорный детектор
РТ продувка с последующим улавливанием
(газовая экстракция)

Введение

Мониторинг* загрязняющих веществ в объектах окружающей среды давно уже стал насущной необходимостью, поскольку постоянно меняется не только качественный и количественный состав загрязнителей, но и неуклонно растет их число. В воздухе, воде и почве аккумулируется не менее нескольких тысяч токсичных органических соединений (антропогенные выбросы и выбросы автотранспорта), определение которых в полном объеме является чрезвычайно проблематичным.

В некоторых странах определены *списки приоритетных загрязнителей природной среды*, которые для различных матриц (вода, почва, воздух и др.) содержат примерно 100–150 наиболее опасных загрязнителей, постоянно встречающихся в различных объектах окружающей среды. Их определение необходимо для оценки качества воздуха и воды и степени загрязнения почвы (оценка экологической ситуации), а также для постоянного контроля загрязнителей при функционировании систем очистки с целью выяснения динамики их роста (или снижения) и изучения возможных изменений (превращений) под действием различных факторов.

Такие списки есть в США и странах Европейского сообщества (ЕС), но в России пока еще нет научнообоснованных (с точки зрения экологии, токсикологии, гигиены, клинической медицины и экоаналитики) перечней приоритетных загрязнителей для воды, воздуха или почвы, что затрудняет рутинный контроль за их содержанием в различных природных средах.

Проведение мониторинга природных объектов затрудняется тем, что в России *стратегия экологического химического анализа*, как правило, подразумевает определение индивидуальных загрязнителей по индивидуальным методикам, что практически невыполнимо, так как таких методик (по числу нормированных токсичных веществ в воздухе, воде, почве и биосредах) насчитывается в России более 7000, и их использование для этих целей представляется по меньшей мере абсурдным. В самом деле, трудно представить, как должен действовать аналитик-практик, определяя (например, в воде) по индивидуальной методике сначала бензол, затем толуол, ксилолы и т. д.

* Мониторинг — непрерывный анализ. В последние годы считают, что мониторинг — это также периодически повторяющийся анализ в течение длительного времени.

Такого рода анализы не имеют смысла, так как в воде (как и в других матрицах — воздухе, почве, донных осадках, твердых отходах и пр.) обычно присутствует целая группа органических загрязнителей одного класса: 20–30 алкилбензолов, столько же галогенуглеводородов и многих других органических соединений. В смеси загрязнителей из 100 и более компонентов невозможно за реальное время определить по индивидуальным методикам каждый из этих компонентов. По этой причине зарубежные методики давно уже ориентированы на одновременное определение целых классов органических соединений с использованием традиционных для экоаналитики методов идентификации и количественного анализа (ГХ, ВЭЖХ, ГХ/МС, ВЭЖХ/МС, ГХ/ИК-Фурье и др.).

В отсутствии российских списков приоритетных загрязнений можно, на наш взгляд, пользоваться аналогичными списками США и стран Европы (списки и методики ЕС, ЕРА, ASTM, NIOSH и OSHA*), тем более, что загрязнители практически одинаковы в различных странах и их состав в основном определяется промышленными выбросами, промышленными и коммунальными стоками и выхлопными газами автотранспорта.

В настоящей монографии мы постарались наиболее полно представить современные экоаналитические методики определения приоритетных органических загрязнителей воды, воздуха и почвы (а также методики определения пестицидов в растениях и продуктах питания — как официальные (стандартные), так и оригинальные методики, опубликованные в последнее время (всего около 500)).

Материалы сборника могут быть использованы в аналитических лабораториях любого уровня как для выполнения рутинных анализов, так и для арбитражного анализа.

Выражаем благодарность Новиковой К. Ф., Калинину В. А., Васярову Г. Г. и сотрудникам фирмы Agilent Technologies за предоставленные материалы.

* ЕРА — Агентство по охране окружающей среды США; NIOSH — Национальный институт охраны труда и профилактики профессиональных заболеваний США; OSHA — Управление профессиональной безопасности и гигиены труда США; ASTM — Американское общество по испытанию материалов.

Глава I.

Приоритетные загрязнители воды

Водная среда (как и воздушная) загрязняется человеком. Это загрязнение обусловлено не только работой промышленных предприятий, направляющих свои выбросы в реки и океаны. Не менее интенсивно загрязняет природу и современное сельское хозяйство с его массовым поголовьем скота, интенсивным внесением удобрений в почву и использованием средств защиты растений от вредителей (удобрения и химические соединения попадают в грунтовые и поверхностные воды). Наконец, бытовые сбросы также вносят вклад в загрязнение вод.

В течение длительного времени бытовало мнение, что все вредные выбросы либо постепенно разрушаются в океанских просторах, либо оседают там на дно. Тур Хейердал первым обратил внимание общественности на то, что во время его путешествия через Тихий океан на плоту «Кон-Тики» (1947 г.) в открытом океане повсюду по пути следования на поверхности воды приходилось видеть пятна нефти. Сегодня почти во всех районах мирового океана в результате аварий танкеров или неосмотрительного бурения нефтяных скважин можно обнаружить нефтяные загрязнения. Морские воды вблизи берегов загрязнены нитратами и фосфатами, что приводит к массовому росту водорослей, оскудению рыбных запасов и уменьшению концентрации кислорода в воде. Еще за десятилетия до появления видимых следов загрязнений в океанах множество рек было настолько загрязнено, что вымерли многие породы рыб.

Судя до публикациям последних лет [1–7] и перечню докладов, представляемых ежегодно на Питсбургской конференции по аналитической химии и прикладной спектроскопии в США [8], количество работ по определению загрязняющих веществ в воде неуклонно растет, существенно опережая аналогичные публикации по определению загрязнений воздуха, почвы, донных отложений, бытовых и промышленных отходов, растительности, биосред и других объектов. Очевидно это связано с важностью такого рода анализов для здоровья людей, особенно на фоне постоянно возрастающего загрязнения водных источников, в том числе и водопроводной воды.*

1. Перечень приоритетных загрязнителей воды

Как было отмечено во Введении, в России пока нет списка приоритетных загрязнителей воды (а также воздуха и почвы), но необходимость формирования такого перечня постоянно подчеркивается специалистами в области экологии и экологического химического анализа: «Для обеспечения эффективного контроля за водными средами, обоснованного нормирования химических веществ в воде и правильного определения размера платежей

* Около 50% населения России вынуждено пить воду, не соответствующую гигиеническим требованиям по различным показателям.

за пользование водными ресурсами, и загрязнением природных водных объектов представляется необходимым создание единых в Российской Федерации структуры и формы перечня нормируемых химических соединений, принятой в международной практике» [9].

Пока же это все еще благие намерения*, и многие аналитики России в своих исследованиях в области экологической аналитической химии пользуются списком ЕС или США [17, 22].

В 1982 г. в ЕС утвержден список приоритетных загрязнителей воды (его иногда называют «черным списком»), число соединений в котором случайно оказалось таким же, что и в аналогичном списке Агентства по охране окружающей среды США (EPA), насчитывающем 129 веществ. Позднее к нему было добавлено еще три вещества (табл. I.1). Как видно из этой таблицы, в ЕС в список приоритетных загрязнителей входят летучие органические соединения (ЛОС) и органические соединения средней летучести (малолетучие соединения), основные классы которых перечислены в табл. I.2.

2. Определение приоритетных загрязнителей воды

В ЕС в отличие от EPA не регламентированы аналитические методики определения опасных загрязнителей в различных природных средах, поскольку для этих целей может быть использован любой подходящий метод [7]. EPA, наоборот, разработало и внедрило в обязательную (на территории США) аналитическую практику сотни методик [6], в том числе для питьевых, природных и сточных вод [6, 10, 11].

В СССР (а позднее и в России) было разработано множество хроматографических методик [12–15] для определения в воде нескольких сотен опасных органических соединений, в число которых попадают основные приоритетные загрязнители из списка ЕС, перечисленные в табл. I.1. Однако за немногими исключениями (ЛОС, нефтепродукты, пестициды) [13, 15, 16] российские методики предлагают, как уже отмечалось выше (см. Введение), методы определения лишь индивидуальных химических соединений, а не целых классов (групп, видов и т. п.), как в аналогичных зарубежных методиках.

По этой причине в последующих разделах этой главы и главах II и III основной упор сделан на зарубежные методики (ЕС и EPA), которые сравниваются с аналогичными российскими методиками. Для целей мониторинга загрязнителей воды и рутинных анализов (в отсутствии российского списка приоритетных загрязнителей и соответствующих методик) вполне логично воспользоваться как списками приоритетных загрязнителей ЕС и EPA, так и утвержденными ими методиками контроля загрязнений, которые по большинству метрологических характеристик превосходят отечественные.

* Проект Федерального закона о питьевой воде принят Государственной Думой в первом чтении 15 января 1997 г. [77].

Таблица 1.1. Список ЕС приоритетных загрязнителей воды, альтернативные методы их анализа и пробоподготовки [7]

№	Вещество	Класс	Методы анализа			Метод пробоподготовки		
			1	2	3	1	2	3
1	Альдрин	ХОП	КГХ/ЭХД	КГХ/МС	КГХ/АЭД	ЖЖЭ	ТФЭ	
2	2-Амино-4-хлорфенол	ХФ	КГХ/МС	ВЭЖХ/ДМД	ВЭЖХ/МС	ЖЖЭ	ТФЭ	ДЕР
3	Антрацен	ПАУ	ВЭЖХ/ФЛД	КГХ/МС	ВЭЖХ/ДМД	ЖЖЭ	ТФЭ	ПРВ
4	Мышьяк	Неорг.						
5	Азинфос-этил	ФОП	КГХ/МС	КГХ/ТИД	ВЭЖХ/МС	ЖЖЭ	ТФЭ	
6	Азинфос-метил	ФОП	КГХ/МС	КГХ/ТИД	ВЭЖХ/МС	ЖЖЭ	ТФЭ	
7	Бензол	ЛА	КГХ/МС	КГХ/ПИД	КГХ/ФИД	РТ	ЖЖЭ	ПФА
8	Бензидин	БД	ВЭЖХ/ЭХД	ВЭЖХ/МС	КГХ/МС	ЖЖЭ	ТФЭ	ДЕР
9	Бензилхлорид	ЛГС	КГХ/МС	КГХ/ЭХД	КГХ/ЭПД	ЖЖЭ	РТ	ЗПД
10	Бензилденхлорид	ЛГС	КГХ/МС	КГХ/ЭХД	КГХ/ЭПД	ЖЖЭ	РТ	ЗПД
11	Бифенил	ДОП	КГХ/МС	КГХ/ФИД	ВЭЖХ/ДМД	ЖЖЭ	ТФЭ	
12	Кадмий	Неорг.						
13	Четыреххлористый углерод	ЛГС	КГХ/МС	КГХ/ЭХД	КГХ/ЭПД	РТ	ЖЖЭ	ПФА
14	Хлоральгидрат	ГОС	КГХ/МС		РТ	ПФА		
15	Хлордан	ХОП	КГХ/ЭХД	КГХ/МС	КГХ/АЭД	ЖЖЭ	ТФЭ	
16	Хлоркусовая кислота	ГКС	КГХ/ЭХД	КГХ/МС		ЖЖЭ	ТФЭ	
17	2-Хлоранилин	ХА	КГХ/МС	ВЭЖХ/МС	КГХ/ТИД	ЖЖЭ	ТФЭ	
18	3-Хлоранилин	ХА	КГХ/МС	ВЭЖХ/МС	КГХ/ТИД	ЖЖЭ	ТФЭ	
19	4-Хлоранилин	ХА	КГХ/МС	ВЭЖХ/МС	КГХ/ТИД	ЖЖЭ	ТФЭ	
20	Хлорбензолы	ЛГС	КГХ/МС	КГХ/ЭХД	КГХ/ЭПД	ЖЖЭ	РТ	ЗПД
21	1-Хлор-2,4-динитробензол	НХБ	КГХ/МС	ВЭЖХ/МС	КГХ/АЭД	ЖЖЭ	РТ	
22	Хлорэтанол	ГТС	КГХ/МС			ЖЖЭ	РТ	
23	Хлороформ	ЛГС	КГХ/МС	КГХ/ЭХД	КГХ/ЭПД	РТ	ЖЖЭ	ПФА
24	4-Хлор-3-метилфенол	ХФ	КГХ/МС	ВЭЖХ/ДМД	ВЭЖХ/МС	ЖЖЭ	ТФЭ	ДЕР
25	1-Хлорнафталин	СЛГС	КГХ/МС	КГХ/ЭХД	КГХ/ЭХД	ЖЖЭ	ТФЭ	ЗПД
26	Хлорнафталины	СЛГС	КГХ/МС	КГХ/ЭХД	КГХ/ЭХД	ЖЖЭ	ТФЭ	ЗПД
27	4-Хлор-2-нитроанилин	ХА	ВЭЖХ/МС	КГХ/МС	КГХ/МС	ЖЖЭ	ТФЭ	ДЕР
28	1-Хлор-2-нитробензол	НХБ	КГХ/МС	ВЭЖХ/МС	КГХ/АЭД	ЖЖЭ	ТФЭ	
29	1-Хлор-3-нитробензол	НХБ	КГХ/МС	ВЭЖХ/МС	КГХ/АЭД	ЖЖЭ	ТФЭ	
30	1-Хлор-4-нитробензол	НХБ	КГХ/МС	ВЭЖХ/МС	КГХ/АЭД	ЖЖЭ	ТФЭ	
31	4-Хлор-2-нитротолуол	НХБ	КГХ/МС	ВЭЖХ/МС	КГХ/АЭД	ЖЖЭ	ТФЭ	
32	Хлорнитротолуолы	НХТ	КГХ/МС	ВЭЖХ/МС	КГХ/АЭД	ЖЖЭ	ТФЭ	
33	2-Хлорфенол	ХФ	КГХ/МС	ВЭЖХ/ДМД	ВЭЖХ/МС	ЖЖЭ	ТФЭ	ДЕР

№	Вещество	Класс	Методы анализа			Метод пробоподготовки		
			1	2	3	1	2	3
34	3-Хлорфенол	ХФ	КГХ/МС	ВЭЖХ/ДМД	ВЭЖХ/МС	ЖЖЭ	ТФЭ	ДЕР
35	4-Хлорфенол	ХФ	КГХ/МС	ВЭЖХ/ДМД	ВЭЖХ/МС	ЖЖЭ	ТФЭ	ДЕР
36	Хлоропрен	ЛГС	КГХ/МС	КГХ/ЭХД	КГХ/ЭПД	РТ	ЖЖЭ	ПФА
37	3-Хлоропрен	ЛГС	КГХ/МС	КГХ/ЭХД	КГХ/ЭПД	РТ	ЖЖЭ	ПФА
38	2-Хлортолуол	ЛГС	КГХ/МС	КГХ/ЭХД	КГХ/ЭПД	ЖЖЭ	РТ	ЗПД
39	3-Хлортолуол	ЛГС	КГХ/МС	КГХ/ЭХД	КГХ/ЭПД	ЖЖЭ	РТ	ЭПД
40	4-Хлортолуол	ЛГС	КГХ/МС	КГХ/ЭХД	КГХ/ЭПД	ЖЖЭ	РТ	ЗПД
41	2-Хлор- <i>n</i> -толуидин	ХТ	КГХ/МС	ВЭЖХ/МС	КГХ/ЭПД	ЖЖЭ	ТФЭ	
42	Хлортолуидины	ХТ	КГХ/МС	ВЭЖХ/МС		ЖЖЭ	ТФЭ	
43	Кумафос	ФОП	КГХ/МС	КГХ/ТИД		ЖЖЭ	ИФЭ	
44	2,4,5-Трихлор-1,3,4-триазин	ТРИА	ВЭЖХ/ДМД	КГХ/МС	ВЭЖХ/МС	ТФЭ	ЖЖЭ	
45	2,4-Д	ФУП	ВЭЖХ/ДМД	КГХ/МС	ВЭЖХ/МС	ТФЭ	ЖЖЭ	ДЕР
46	ДДТ	ХОП	КГХ/ЭХД	КГХ/МС	КГХ/АЭД	ЖЖЭ	ТФЭ	
47	Диметон	ФОП	КГХ/МС	КГХ/ТИД	ВЭЖХ/МС	ЖЖЭ	ТФЭ	
48	1,2-Дибромэтан	ЛГС	КГХ/МС	КГХ/ЭХД	КГХ/ЭПД	РТ	ЖЖЭ	ПФА
49	Дихлорид дибутилолова	ООС	КГХ/АЭД	КГХ/МС	ВЭЖХ/МС	ЖЖЭ	ДЕР	ТФА
50	Оксид дибутилолова	ООС	КГХ/АЭД	КГХ/МС	ВЭЖХ/МС	ЖЖЭ	ДЕР	ТФЭ
51	Соли дибутилолова	ООС	КГХ/АЭД	КГХ/МС	ВЭЖХ/МС	ЖЖЭ	ДЕР	ТФЭ
52	Дихлоранилины	ХА	КГХ/МС	ВЭЖХ/МС	КГХ/ТИД	ЖЖЭ	ТФЭ	
53	1,2-Дихлорбензол	СЛГС	КГХ/МС	КГХ/ЭХД		РТ	ЖЖЭ	ЗПД
54	1,3-Дихлорбензол	СЛГС	КГХ/МС	КГХ/ЭХД		РТ	ЖЖЭ	ЗПД
55	1,4-Дихлорбензол	СЛГС	КГХ/МС	КГХ/ЭХД		РТ	ЖЖЭ	ЗПД
56	Дихлорбензидины	БД	ВЭЖХ/ЭХД	ВЭЖХ/МС		ЖЖЭ	ТФЭ	ДЕР
57	Дихлордизопропиловый эфир	ХЭ	КГХ/МС		КГХ/МС	ЖЖЭ	ТФЭ	ЗПД
58	1,1-Дихлорэтан	ЛГС	КГХ/МС	КГХ/ЭХД	КГХ/ЭПД	РТ	ПФА	ЗПД
59	1,2-Дихлорэтан	ЛГС	КГХ/МС	КГХ/ЭХД	КГХ/ЭПД	РТ	ЖЖЭ	ПФА
60	1,1-Дихлорэтилен	ЛГС	КГХ/МС	КГХ/ЭХД	КГХ/ЭПД	РТ	ЖЖЭ	ПФА
61	1,2-Дихлорэтилен	ЛГС	КГХ/МС	КГХ/ЭХД	КГХ/ЭПД	РТ	ЖЖЭ	ПФА
62	Дихлорметан	ЛГС	КГХ/МС	КГХ/ЭХД	КГХ/ЭПД	РТ	ЖЖЭ	ПФА
63	Дихлорнитробензолы	НХБ	КГХ/МС	ВЭЖХ/МС	КГХ/АЭД	ЖЖЭ	ТФЭ	
64	2,4-Дихлорфенол	ХФ	ВЭЖХ/ДМД	КГХ/МС	ВЭЖХ/МС	ЖЖЭ	ТФЭ	ДЕР
65	1,2-Дихлорпропан	ЛГС	КГХ/МС	КГХ/ЭХД	КГХ/ЭПД	РТ	ЖЖЭ	ПФА
66	1,3-Дихлорпропен-2-ол	ГТС	КГХ/МС	КГХ/ЭХД		ЖЖЭ	РТ	

67	1,3-Дихлорпропен	ЛГС	КГХ/МС	КГХ/ЭХД	КГХ/ЭПД	РТ	ЖЖЭ	ПФА
68	2,3-Дихлорпропен	ЛГС	КГХ/МС	КГХ/ЭХД	КГХ/ЭПД	РТ	ЖЖЭ	ПФА
69	Дихлорпирон	ФУП	ВЭЖХ/ДМД	КГХ/МС	ВЭЖХ/МС	ТФЭ	ЖЖЭ	ДЕР
70	Дихлофос	ФОП	КГХ/МС	КГХ/ТИД	ВЭЖХ/МС	ЖЖЭ	ТФЭ	ТФЭ
71	Диэлирин	ХОП	КГХ/ЭХД	КГХ/МС	КГХ/АЭД	ЖЖЭ	ПФА	ТФЭ
72	Диэтиламин	А	КГХ/МС	КГХ/ТИД	ВЭЖХ/МС	ЖЖЭ	ТФЭ	ТФЭ
73	Диметоат	ФОП	КГХ/МС	КГХ/МС	ВЭЖХ/МС	ЖЖЭ	ПФА	ТФЭ
74	Диметиламин	А	КГХ/МС	КГХ/ТИД	ВЭЖХ/МС	ЖЖЭ	ТФЭ	ТФЭ
75	Дисульфогон	ФОП	КГХ/МС	КГХ/ТИД	ВЭЖХ/МС	ЖЖЭ	ТФЭ	ТФЭ
76	Эндосульфан	ХОП	КГХ/ЭХД	КГХ/МС	КГХ/АЭД	ЖЖЭ	ТФЭ	ТФЭ
77	Энларин	ХОП	КГХ/ЭХД	КГХ/МС	КГХ/АЭД	ЖЖЭ	ТФЭ	ТФЭ
78	Эпихлоргидрин	ХЭ	КГХ/МС	КГХ/ПИД	КГХ/ФИД	РТ	ПФА	ЗПД
79	Этилбензол	ЛА	КГХ/МС	КГХ/МС	КГХ/ФИД	РТ	ЖЖЭ	ПФА
80	Фенитрион	ФОП	ВЭЖХ/МС	КГХ/ТИД	ВЭЖХ/МС	ЖЖЭ	ТФЭ	ТФЭ
81	Фентион	ФОП	КГХ/МС	КГХ/ТИД	ВЭЖХ/МС	ЖЖЭ	ТФЭ	ТФЭ
82	Гептахлор	ХОП	КГХ/ЭХД	КГХ/МС	КГХ/АЭД	ЖЖЭ	ТФЭ	ТФЭ
83	Гексахлорбензол	ХОП	КГХ/ЭХД	КГХ/МС	КГХ/АЭД	ЖЖЭ	ТФЭ	ТФЭ
84	Гексахлорбутadiен	СЛГС	КГХ/ЭХД	КГХ/МС	КГХ/АЭД	РТ	ЖЖЭ	ЗПД
85	Гексахлорциклогексан (линдан)	ХОП	КГХ/ЭХД	КГХ/МС	КГХ/ФИД	ЖЖЭ	ТФЭ	ТФЭ
86	Гексахлорэтан	СЛГС	КГХ/ЭХД	КГХ/МС	КГХ/ФИД	РТ	ЖЖЭ	ЗПД
87	Изопропилбензол	ЛА	КГХ/МС	КГХ/ПИД	КГХ/ФИД	РТ	ЖЖЭ	ПФА
88	Линурон	ФУ	ВЭЖХ/ДМД	ВЭЖХ/МС	ВЭЖХ/МС	ТФЭ	ЖЖЭ	ЖЖЭ
89	Малатион	ФОП	КГХ/МС	КГХ/ТИД	ВЭЖХ/МС	ЖЖЭ	ТФЭ	ТФЭ
90	2-Метил-4-хлорфенокси- уксусная кислота	ФУП	ВЭЖХ/ДМД	КГХ/МС	ВЭЖХ/МС	ТФЭ	ЖЖЭ	ДЕР
91	Мекотроп	ФУП	ВЭЖХ/ДМД	КГХ/МС	ВЭЖХ/МС	ТФЭ	ЖЖЭ	ДЕР
92	Рутрь	Неорг.						
93	Метамидофос	ФОП	КГХ/МС	КГХ/ТИД	ВЭЖХ/МС	ЖЖЭ	ТФЭ	ТФЭ
94	Мевинфос	ФОП	КГХ/МС	ВЭЖХ/МС	ВЭЖХ/МС	ЖЖЭ	ТФЭ	ТФЭ
95	Монолинурон	ФУ	ВЭЖХ/ДМД	ВЭЖХ/МС	ВЭЖХ/МС	ЖЖЭ	ТФЭ	ЖЖЭ
96	Нафталин	ПАУ	ВЭЖХ/ФЛД	КГХ/МС	ВЭЖХ/ДМД	ЖЖЭ	ТФЭ	ПРВ
97	Ометоат	ФОП	КГХ/МС	КГХ/ТИД	ВЭЖХ/МС	ЖЖЭ	ТФЭ	ТФЭ
98	Метилоксидаметон	ФОП	ВЭЖХ/МС	КГХ/МС	ВЭЖХ/МС	ЖЖЭ	ТФЭ	ПРВ
99	ПАУ	ПАУ	ВЭЖХ/ФЛД	КГХ/МС	ВЭЖХ/ДМД	ЖЖЭ	ТФЭ	ПРВ
100	Паратион	ФОП	КГХ/МС	КГХ/ТИД	ВЭЖХ/МС	ЖЖЭ	ТФЭ	ТФЭ

№	Вещество	Класс	Методы анализа			Метод пробоподготовки		
			1	2	3	1	2	3
101	ПХБ	ПХБ	КГХ/ЭЗД	КГХ/МС		ЖЖЭ	ТФЭ	
102	Пентахлорфенол	ХВ	ВЭЖХ/ДМД	КГХ/МС	ВЭЖХ/МС	ЖЖЭ	ТФЭ	ДЕР
103	Фокусим	ФОП	ВЭЖХ/МС	КГХ/МС		ЖЖЭ	ТФЭ	
104	Пропанил	ДОП	ВЭЖХ/МС	ВЭЖХ/ДМД		ТФЭ	ЖЖЭ	
105	Пиразон	ДОП	ВЭЖХ/МС	КГХ/МС	ВЭЖХ/ДМД	ТФЭ	ЖЖЭ	
106	Симазин	ТРИА	ВЭЖХ/ДМД	КГХ/МС		ТФЭ	ЖЖЭ	
107	2,4,5-Т	ФУП	ВЭЖХ/ДМД	КГХ/МС	ВЭЖХ/МС	ТФЭ	ЖЖЭ	ДЕР
108	Тетрабутилово	ООС	КГХ/АЭД	КГХ/МС	ВЭЖХ/МС	ЖЖЭ	ДЕР	
109	1,2,4,5-Тетрахлорбензол	СЛГС	КГХ/ЭХД	КГХ/МС		РТ	ЖЖЭ	ЗПД
110	1,1,2,2-Тетрахлорэтан	ЛГС	КГХ/МС	КГХ/ЭХД	КГХ/ЭПД	РТ	ЖЖЭ	ПФА
111	Тетрахлорэтилен	ЛГС	КГХ/МС	КГХ/ЭХД	КГХ/ЭПД	РТ	ЖЖЭ	ПФА
112	Толуол	ЛА	КГХ/МС	КГХ/ПИД	КГХ/ФИД	РТ	ЖЖЭ	ПФА
113	Триазофос	ФОП	ВЭЖХ/МС	КГХ/МС		ЖЖЭ	ТФЭ	
114	Трибутилфосфат	ДОП	КГХ/МС	КГХ/ТИД	КГХ/АЭД	ЖЖЭ	ТФЭ	
115	Оксид трибутилолова	ООС	КГХ/АЭД	КГХ/МС	ВЭЖХ/МС	ЖЖЭ	ТФЭ	
116	Трихлорофон	ФОП	ВЭЖХ/МС	КГХ/МС		ЖЖЭ	ТФЭ	
117	1,3,5-Трихлорбензол	СЛГС	КГХ/ЭХД	КГХ/МС		ЖЖЭ	ТФЭ	
118	1,2,4-Трихлорбензол	СЛГС	КГХ/ЭХД	КГХ/МС		ЖЖЭ	ТФЭ	ЗПД
119	1,1,1-Трихлорэтан	ЛГС	КГХ/МС	КГХ/ЭХД	КГХ/ЭПД	РТ	ЖЖЭ	ПФА
120	1,1,2-Трихлорэтан	ЛГС	КГХ/МС	КГХ/ЭХД	КГХ/ЭПД	РТ	ЖЖЭ	ПФА
121	Трихлорэтилен	ЛГС	КГХ/МС	КГХ/ЭХД	КГХ/ЭПД	РТ	ЖЖЭ	ПФА
122	Трихлорфенол	ХФ	ВЭЖХ/ДМД	КГХ/МС	ВЭЖХ/МС	ЖЖЭ	ТФЭ	ДЕР
123	1,1,2-Трихлорфторэтан	ЛГС	КГХ/МС	КГХ/ЭХД	КГХ/ЭПД	РТ	ЖЖЭ	ПФА
124	Трифлуралин	ДОП	КГХ/МС	КГХ/ТИД	КГХ/АЭД	ЖЖЭ	ТФЭ	
125	Ацетат трифенилолова	ООС	КГХ/АЭД	КГХ/МС	ВЭЖХ/МС	ЖЖЭ	ДЕР	
126	Хлорид трифенилолова	ООС	КГХ/АЭД	КГХ/МС	ВЭЖХ/МС	ЖЖЭ	ДЕР	
127	Гидроксид трифенилолова	ООС	КГХ/АЭД	КГХ/МС	ВЭЖХ/МС	ЖЖЭ	ДЕР	
128	Винилхлорид	ЛГС	КГХ/МС	КГХ/ЭХД	КГХ/ЭПД	РТ	ЖЖЭ	ПФА
129	Ксилолы	ЛА	КГХ/МС	КГХ/ПИД	КГХ/ФИД	РТ	ПФА	ПФА
130	Изодрин	ХОП	КГХ/ЭХД	КГХ/МС	КГХ/АЭД	ЖЖЭ	ТФЭ	
131	Атразин	ТРИА	ВЭЖХ/ДМД	КГХ/МС	КГХ/АЭД	ТФЭ	ЖЖЭ	
132	Бентазон	ДОП	ВЭЖХ/ДМД	ВЭЖХ/МС	КГХ/МС	ТФЭ	ЖЖЭ	ДЕР

П р и м е ч а н и е. Список принятых сокращений приведен в начале книги.

Таблица 1.2. Основные классы приоритетных органических соединений (загрязнителей воды) согласно списка ЕС [7]

Класс соединений	Количество	Класс соединений	Количество
Ароматические углеводороды	15	Нитроароматические соединения	3
Галогенуглеводороды	46	Бензидины	2
Галогенсодержащие эфиры	5	Хлорорганические пестициды	20
Нитрозамины	3	Триазины	2
Сложные эфиры фталевой и адипиновой кислот	7	Фенолы	11
ПАУ	16	Промышленные продукты (изофорон, азобензол)	2

2.1. Питьевая вода и поверхностные воды

«Кристально» чистой воды давно уже нет. Об этом более 50 лет назад предупреждал наш великий соотечественник академик В. И. Вернадский. Водные источники в различных районах мира в разной степени загрязнены продуктами человеческой деятельности, к которым, в первую очередь, следует отнести антропогенные (промышленные) загрязнения.

Попадая в воду из различных источников, органические загрязнители делают ее непригодной для питья и создают реальную угрозу здоровью людей и обитателей водоемов. По этой причине контроль за их содержанием в поверхностных, грунтовых, подземных, морских и других водах, а также в питьевой (водопроводной) воде в настоящее время считается одним из наиболее важных и широко распространенных анализов в экологической аналитической химии [22].

На конференции ООН по окружающей среде в июне 1992 г. Россия была отнесена к группе самых загрязненных в экологическом отношении стран планеты [23]. Особенно это касается воды, по потреблению которой Россия занимает второе место в мире (после Канады): только в Москве потребляется в сутки 7,5 млн м³ воды, а по качеству питьевой воды Россия находится в последних рядах.

Ситуация чрезвычайно серьезна, так как львиная доля вредных веществ поступает в организм человека при употреблении некачественной питьевой воды. Система централизованного водоснабжения в городах России находится в критическом состоянии. По данным Госкомсанэпиднадзора Минздрава России (2000 г.), почти 1/3 проб водопроводной воды, отобранных в различных регионах нашей страны, не соответствует нормам по санитарно-химическим и микробиологическим показателям. Около 70% городов и поселков Российской Федерации используют воду, не отвечающую даже стандартам Российского качества.

Несколько лучше положение «чистой» воды в некоторых мегаполисах России, где тратятся значительные средства на очистку и обеззараживание питьевой воды. Так, в Москве вода считается вполне пригодной для питья, а старейший в стране Московский водопровод (его строительство начато в 1778 г. по указу императрицы Елизаветы II) после многочисленных модернизаций успешно функционирует и в наши дни. По данным Госкомсанэпиднадзора Российской Федерации при контроле качества питьевой воды в г. Москве определяется до 200 параметров [4].

В разных странах в качестве питьевой воды используют воду из поверхностных или подземных источников. К сожалению, все они подвержены загрязнению вредными химическими примесями, в том числе и нефтепродуктами. Органические соединения нефтяного происхождения давно уже стали приоритетными загрязнителями как поверхностных, так и подземных вод.

В табл. I.3 перечислены некоторые из более чем 700 органических соединений, выявленных к настоящему времени в питьевой воде. Они выбраны для включения в таблицу потому, что все они являются потенциальными канцерогенами; правда, пока неясно, каковы размеры опасности при их совместном или индивидуальном воздействии [24].

Как видно из табл. I.3, канцерогенными для человека и животных являются не только компоненты нефти (например, бензол и бенз(а)пирен), но и многочисленные и распространенные в различных сферах деятельности человека продукты нефтехимии (винилхлорид, пестициды, ПХБ, галогенуглеводороды, нитрилы, гидразины и др.).

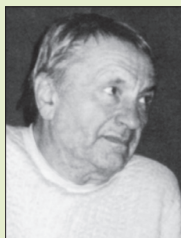
Таблица I.3. Канцерогенные вещества, обнаруженные в питьевой воде (известные или подозреваемые как канцерогены) [24]

Канцерогены для человека	Канцерогены для животных
<i>Известные</i>	Диэльдрин
Винилхлорид	Кепон
<i>Подозреваемые</i>	Гептахлор
Бензол	Гексахлорбензол
Бенз(а)пирен	Хлордан
	ДДТ
	Линдан
	Дибромид этилена
	Бензолгексахлорид
	Полихлорированные бифенилы
	Этилентиомочевина
	Хлороформ
	Акрилонитрил
	1,2-дихлорэтан
	Тетрахлорэтилен
	Пентахлорнитробензол
	Четыреххлористый углерод
	Дифенилгидразин
	Алдрин
	Трихлорфенол

Помимо перечисленных в табл. I.3 токсичных химических соединений, опасных для человека и животных, существует большое количество менее опасных, но не менее вредных для человека загрязнений питьевой воды, относящихся к углеводородам нефтяного происхождения и их производным.

Одна из полностью решенных проблем при заготовке питьевой воды состоит в гигиенизации, т. е. в устранении любых патогенных для человека микроорганизмов. С этой целью питьевую воду подвергают хлорированию или озонированию.

При хлорировании очищаемую питьевую воду насыщают газообразным хлором или обрабатывают веществами, выделяющими свободный хлор, например, гипохлоритом, хлорной известью или диоксидом хлора. Перед



Другов Юрий Степанович – доктор химических наук, член-корреспондент Петровской академии наук и искусств, член Научного совета по аналитической химии РАН, член Научного совета по адсорбции и хроматографии РАН, председатель комиссии по анализу объектов окружающей среды при Научном совете по аналитической химии РАН. Награжден медалью имени М. С. Цвета «За развитие хроматографии».

Научные интересы: методология газохроматографического анализа газов и неорганических веществ, теория и практика газохроматографической идентификации загрязнений природной среды.

Автор более 200 научных статей и 27 монографий в области экологической аналитической химии, опубликованных в СССР, в России и за рубежом.



Родин Александр Александрович – кандидат химических наук, заместитель директора НИИ химии органических соединений ФГУП «Российский научный центр «Прикладная химия».

Научные интересы: технологии синтеза фторированных соединений, методология и практика экологической аналитической химии.

Автор более 100 научных статей и 17 монографий по вопросам синтеза фторорганических соединений и хроматографического и хромато-масс-спектрального анализа объектов окружающей среды.