

ВОЗМОЖНОСТИ И ОГРАНИЧЕНИЯ АНАЛИЗА СМЫВОВ С ПОВЕРХНОСТЕЙ ДЛЯ КОНТРОЛЯ КОНТАМИНАЦИИ ОБЪЕКТОВ ВЫСОКОТОКСИЧНЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

М. Д. Шачнева , М. А. Ленинский, Е. И. Савельева

Научно-исследовательский институт гигиены, профпатологии и экологии человека Федерального медико-биологического агентства, Ленинградская область, Россия

Отбор проб смывов с поверхностей широко применяют в целях микробиологического контроля. В санитарно-химических исследованиях также предусмотрен анализ смывов с рабочих поверхностей при проведении плановых и периодических проверок безопасности условий труда работников химических предприятий, а также для оценки токсичности и опасности объектов, которые могли находиться в контакте с высокотоксичными веществами. Целью работы было исследовать возможности и ограничения метода анализа смывов с поверхностей для контроля остаточного загрязнения оборудования и строительных конструкций бывшего предприятия по уничтожению химического оружия (УХО) сернистым ипритом и О-изобутил-S-(2-диэтиламиноэтил)-метилфосфонотиоатом (VR), а также продуктами их трансформации. Маркеры иприта определяли методом газовой хроматографии с тандемным масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС/МС), маркеры VR — методом жидкостной хроматографии с тандемным масс-спектрометрическим детектированием (ВЭЖХ-МС/МС). Проведена оценка матричного влияния на результаты ГХ-МС/МС и ВЭЖХ-МС/МС анализа. Показано, что матричное влияние наиболее существенно при анализе методом ВЭЖХ-МС/МС: матричный фактор при определении аналитов методом ГХ-МС/МС составил в среднем 60–80%, методом ВЭЖХ-МС/МС — менее 40%. Степень извлечения аналитов с трех типов поверхностей (плитки из поливинилхлорида, ламината и металлических пластин) составила для иприта $9 \pm 2\%$, $0,13 \pm 0,02\%$ и $0,10 \pm 0,03\%$; для VR — $2,7 \pm 0,5\%$, $11,8 \pm 0,3\%$ и $0,8 \pm 0,1\%$. Пределы обнаружения иприта методом ГХ-МС/МС и VR методом ВЭЖХ-МС/МС установлены на уровне 0,001 ПДУ и 0,02 ПДУ соответственно. Разработанные подходы применены при анализе смывов с поверхностей оборудования и инженерных конструкций бывшего предприятия УХО.

Ключевые слова: бис(2-хлорэтил)сульфид, О-изобутил-S-(2-диэтиламиноэтил)-метилфосфонотиоат, смывы с поверхности, строительные материалы, газовая хроматография, высокоэффективная жидкостная хроматография, тандемное масс-спектрометрическое детектирование

Вклад авторов: М. Д. Шачнева — проведение эксперимента, обобщение результатов, написание и редактирование статьи; М. А. Ленинский — проведение эксперимента, написание статьи; Е. И. Савельева — научное руководство, написание статьи.

 **Для корреспонденции:** Мария Дмитриевна Шачнева
ст. Капитолово, г. п. Кузьмоловский, Всеволожский район, 188663, Ленинградская область; shachneva_mariya@mail.ru

Статья получена: 28.05.2021 **Статья принята к печати:** 14.06.2021 **Опубликована онлайн:** 26.06.2021

DOI: 10.47183/mes.2021.018

THE LIMITATIONS AND CAPABILITIES OF WIPE SAMPLES ANALYSIS IN CONTROL OF CONTAMINATION OF FACILITIES WITH HIGHLY TOXIC ORGANIC COMPOUNDS

Shachneva MD , Leninskii MA, Savelieva EI

Research Institute of Hygiene, Occupational Pathology and Human Ecology Leningrad Region, Russia

Wipe sampling is widely used for microbiological control purposes. Sanitary and chemical studies also include analysis of samples wiped from the work surfaces during routine and periodic working conditions safety inspections at chemical facilities. The analysis also allows assessing the toxicity and hazard of items/structures that could be in contact with highly toxic substances. This study aimed to investigate the capabilities and limitations of the surface wipe sample analysis method in control of residual contamination of equipment and building structures of a former chemical weapons destruction facilities (CWDF) with sulfur mustard and O-isobutyl-S-(2-diethylaminoethyl) methylphosphonothioate (VR), as well as their degradation products. Gas chromatography with tandem mass spectrometry (GC-MS/MS) enabled identification of the sulfur mustard markers, high-performance liquid chromatography with tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS) allowed identifying VR markers. An assessment of the matrix influence on the results of GC-MS/MS and HPLC-MS/MS analysis was carried out. The matrix effect was established to affect the results the most in case of HPLC-MS/MS analysis: for GC-MS/MS analysis of target substances, the matrix factor averaged at 60–80%, for HPLC-MS/MS it was less than 40%. The average percent sulfur mustard recoveries from three types of surfaces (PVC tiles, laminate and metal plates) was $9 \pm 2\%$, $0.13 \pm 0.02\%$ and $0.10 \pm 0.03\%$; in case of VR, the recoveries was $2.7 \pm 0.5\%$, $11.8 \pm 0.3\%$ and $0.8 \pm 0.1\%$, respectively. The limits of detection for sulfur mustard by GC-MS/MS and VR by HPLC-MS/MS were established at 0.001 MPL and 0.02 MPL, respectively. The developed approaches were applied to the analysis of wipe samples from the surfaces of the equipment and engineering structures of the former CWDF.

Keywords: bis(2-chloroethyl)sulfide, O-isobutyl-S-(2-diethylaminoethyl) methylphosphonothioate, wipe samples, construction materials, gas chromatography, high-performance liquid chromatography, tandem mass spectrometry

Author contribution: Shachneva MD — carrying out the experiment, summarizing the results, article authoring and editing; Leninskii MA — carrying out the experiment, article authoring; Savelieva EI — academic advising, article authoring.

 **Correspondence should be addressed:** Mariya D. Shachneva
Kapitolovo, r.p. Kuzmolovsky, Vsevolzhsky r., 188663 Leningradskaya obl.; shachneva_mariya@mail.ru

Received: 28.05.2021 **Accepted:** 14.06.2021 **Published online:** 26.06.2021

DOI: 10.47183/mes.2021.018

Обнаружение отравляющих веществ и продуктов их трансформации на поверхностях и в глубинных слоях строительных материалов актуально для оценки безопасности планируемых к перепрофилированию элементов инфраструктуры бывших предприятий по уничтожению химического оружия, а также при расследовании инцидентов, связанных с террористическими актами или с непреднамеренным контактом с захороненным химическим оружием.

Осуществление федерального государственного санитарно-эпидемиологического надзора при выводе из эксплуатации и ликвидации последствий деятельности предприятий по хранению и уничтожению химического оружия регулируется нормативными документами. Для составления окончательного заключения о безопасном состоянии элементов инфраструктуры предприятий, подлежащих перепрофилированию и вовлечению в хозяйственный оборот, необходимо проведение

комплексных исследований, включающих анализ смывов с различных поверхностей производственной среды. При проведении санитарно-химических исследований в целях оценки безопасного состояния технологического оборудования и элементов производственной инфраструктуры одного из предприятий по уничтожению химического оружия необходимо было установить те объекты, у которых отсутствуют следы контаминации сернистым ипритом и фосфорорганическими отравляющими веществами. В качестве персистентных маркеров загрязнения выбраны бис(2-хлорэтил)сульфид (сернистый иприт, далее иприт) и О-изобутил-S-(2-диэтиламиноэтил)-метилфосфонотиоат (вещество VR).

Отравляющее вещество кожно-нарывного действия иприт относят к стойким хлорорганическим соединениям; оно легко сорбируется на впитывающих пористых поверхностях и может сохранять свои экотоксические свойства в течение десятков лет. Иприт обладает отчетливо выраженным местным действием: поражает глаза и органы дыхания, желудочно-кишечный тракт и кожные покровы. Всасываясь в кровь, он проявляет и общедовитое действие. Для контроля загрязненности объектов реакционными массами от уничтожения иприта в качестве аналита был выбран 1,4-дитиан — один из стабильных продуктов трансформации иприта в условиях химической детоксикации [1]. Обнаружение иприта в совокупности со стабильным продуктом его конверсии 1,4-дитианом повышает надежность ретроспективного анализа.

Нервно-паралитические агенты (НПА), к которым относится VR, являясь ингибиторами холинэстеразы, могут воздействовать через кожные, пероральные или ингаляционные пути. Попадание НПА в организм приводит к чрезмерному накоплению ацетилхолина и перевозбуждению холинорецепторов. Характерными признаками и симптомами их воздействия на организм являются миоз, тошнота, стеснение в груди, повышенное слюно- и потоотделение, а также слезотечение [2].

V-агенты и, в частности, VR в сравнении с G-агентами (зарин, зоман) менее летучи и более персистентны при одинаковых условиях [3]. Как следствие, при проведении ретроспективного анализа объектов инфраструктуры бывших предприятий по уничтожению химического оружия, возможно обнаружение как продуктов его детоксикации, так и самого VR. Наиболее токсичный продукт гидролиза VR — S-2-(диэтиламиноэтил)-метилфосфонотиоат (ДЭАЭМТФ). По аналогии с S-2-(диизопропиламиноэтил)-метилфосфонотиоатом (наиболее токсичным продуктом гидролиза изомерного вещества VX), ДЭАЭМТФ по токсичности только в 3–10 раз уступает VR [2], однако гигиенические нормативы для этого чрезвычайно опасного вещества разработаны не были.

Взятие смывов — один из самых распространенных способов пробоотбора для последующего исследования загрязнения поверхностей токсичными веществами (пестицидами, токсичными металлами, отравляющими веществами и др.). Однако ввиду проблем, связанных с проникновением токсикантов вглубь материалов с пористой текстурой и сложностью их извлечения, считается, что данный способ отбора проб пригоден только для непористых материалов. Тампоны для взятия смывов также следует рассматривать как матрицу, способную сорбировать определяемые соединения. При взятии смывов с поверхностей извлечение целевых веществ происходит в тампон, а затем из тампона в экстрагирующий растворитель. Оба эти процесса могут сопровождаться

значительными потерями аналитов. Степень извлечения аналитов из тампонов может быть установлена в модельных экспериментах и учтена при количественной оценке поверхностного загрязнения контролируемых объектов. Установление принципиальной возможности и степени извлечения аналитов с поверхностей материалов необходимо проводить в рамках предварительных экспериментов путем нанесения определяемых веществ на поверхности материалов с той же текстурой, что и материалы контролируемых объектов.

Целью работы было исследовать возможности и ограничения техники взятия смывов с поверхностей технологического оборудования при контроле безопасности элементов инфраструктуры бывшего предприятия по уничтожению химического оружия с целью его дальнейшей конверсии в народное хозяйство.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Реактивы и материалы

Сернистый иприт (ГСО 8248-2003; Россия); О-изобутил-S-(2-диэтиламиноэтил)-метилтиофосфонат, или VR (ГСО 8249-2004, Россия); 1,4-дитиан (Sigma-Aldrich; США); S-[(2-диэтиламино)этил]метилфосфонотиоат, или ДЭАЭМТФ (стандарт предприятия № 4/2019, Россия); хлористый метилен (Supelco; США); ацетонитрил (Panreac; Испания); метанол для ВЭЖХ (J.T. Baker; США); муравьиная кислота (Sigma-Aldrich; США).

Объекты исследования

Для исследования эффективности пробоотбора с помощью взятия смывов были выбраны три типа материалов: плитка ПВХ, ламинат и металлические пластины. Для взятия смывов с поверхностей использовали отрезки медицинской марли площадью 10 × 10 см, обработанные ацетонитрилом в аппарате Сокслета в течение 6–8 ч, высушенные и сложенные в 16 слоев.

Модельные образцы

На исследуемые поверхности площадью 1 дм², заведомо не содержащие определяемых соединений, наносили раствор сернистого иприта и 1,4-дитиана в хлористом метиле для достижения концентрации 100 нг/дм² по каждому веществу или растворы VR и ДЭАЭМТФ для достижения концентраций 50 нг/дм² по каждому веществу. Образцы оставляли в вытяжном шкафу на 30 мин.

Взятие образцов смывов

Последовательно протирали участок контролируемой поверхности двумя тампонами, смоченными хлористым метилом (для определения иприта и 1,4-дитиана) или ацетонитрилом (для определения VR и ДЭАЭМТФ), и одним сухим тампоном. Все три тампона помещали в вialу вместимостью 7 мл, закрывали крышкой и хранили при –20 °C до анализа.

Подготовка образцов для определения иприта и 1,4-дитиана

К исследуемой пробе (марлевые тампоны после смыва с поверхности — 3 шт.) добавляли 4 мл хлористого метилена

и подвергали ультразвуковому (УЗ) воздействию в течение 5 мин. Экстракт переносили в вialу объемом 7 мл и повторяли процедуру экстракции еще раз. Экстракты объединяли и концентрировали в токе азота до конечного объема 0,2 мл при комнатной температуре. Аликвоту экстракта объемом 2 мкл анализировали методом tandemной газовой хроматомасс-спектрометрии в режиме ионизации электронами (ГХ-МС/МС-ИЭ).

Подготовка образцов для определения VR и ДЭАЭМТФ

В вialу с тампонами, использованными для взятия смыва с поверхности, вносили 4 мл метанола и подвергали УЗ-воздействию в течение 5 мин. Экстракт переносили в вialу объемом 7 мл и повторяли процедуру экстракции еще раз. Экстракты объединяли, концентрировали в токе азота до конечного объема 0,1 мл, добавляли 0,2 мкл 0,1%-го водного раствора муравьиной кислоты и анализировали методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с tandemным масс-спектрометрическим детектированием (ВЭЖХ-МС/МС).

Оборудование и условия проведения инструментального анализа

При определении иприта и 1,4-дифенила использовали газовый хроматограф модели 7890 А с масс-селективным детектором с тройным квадруполом модели 7000 (Agilent Technologies; США), снабженный капиллярной кварцевой колонкой HP-5MS: 30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм (Agilent Technologies; США). Условия анализа: температура испарителя — 270 °С; ввод пробы без деления потока — 1,0 мин; температурная программа: 40 °С (0 мин) — 10 °С /мин — 230 °С (5 мин) — 15 °С /мин — 280 °С (5 мин); газ-носитель — гелий; расход газа-носителя — 1 мл/мин; температура источника ионов — 230 °С; температура интерфейса — 280 °С; энергия ионизирующих электронов — 70 эВ; режим детектирования — мониторинг множественных реакций (ММР) в режиме ионизации электронами (ИЭ).

Для определения VR и ДЭАЭМТФ использовали жидкостный хроматограф модели LC-20AD, оснащенный автодозатором и масс-селективным детектором модели LCMS-8050 с электрораспылительной ионизацией при атмосферном давлении (Shimadzu; Япония). Хроматографическая колонка Gemini-NX 3u C18 110A (Phenomenex; США): 150 мм × 0,2 мм × 3,0 мкм. Параметры масс-спектрометрического детектирования: скорость потока газа-осушителя — 10 мл/мин; скорость потока вспомогательного газа — 10 мл/мин; скорость потока на распылителе — 3 мл/мин; температура интерфейса — 200 °С; температура линии десольватации — 250 °С; температура нагревателя — 350 °С; напряжение на капилляре — 3500 В;

режим детектирования — мониторинг множественных реакций при регистрации положительно заряженных ионов.

В табл. 1 представлены параметры детектирования иприта и 1,4-дифенила методом ГХ-МС/МС-ИЭ; VR и ДЭАЭМТФ методом ВЭЖХ-МС/МС. Статистическую обработку данных проводили в программе Microsoft Excel (Microsoft Corporation; США).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Методики, разработанные для контроля загрязненности рабочих поверхностей ипритом и VR, предусматривают использование ватно-марлевых тампонов для взятия смывов. В одной из работ [4] были исследованы различные материалы для изготовления тампонов (вата, ткань, фильтровальная бумага, стекловолокно и др.). Наилучшие результаты были получены при использовании тампонов, изготовленных из ткани. Проведенные нами сравнительные исследования эффективности ватно-марлевых и марлевых тампонов для извлечения широкого спектра загрязняющих веществ показали, что тампоны, представляющие собой сложенные в несколько слоев отрезки марли, позволяли добиться более полного извлечения аналитов с любых поверхностей, независимо от их природы. Таким образом, в качестве тампонов мы использовали отрезки медицинской марли 10 × 10 см, сложенные в несколько слоев, отмытые растворителями и высушенные.

Предельно-допустимый уровень (ПДУ) в смывах с технологического оборудования для иприта составляет 2×10^{-4} мг/дм², для VR — 2×10^{-6} мг/дм² [5]. Установленные гигиенические нормативы определяют требования к чувствительности методов анализа. При реализации процедуры для смывов с поверхностей предел обнаружения иприта был установлен на уровне 2×10^{-7} мг/дм² (0,001 ПДУ), 1,4-дифенила — 5×10^{-8} мг/дм². Пределы обнаружения ДЭАЭМТФ и VR составляли $6,5 \times 10^{-8}$ и $4,1 \times 10^{-8}$ мг/дм² (0,02 ПДУ) соответственно [6]. Использование tandemных масс-спектрометрических детекторов обеспечивало надежную идентификацию аналитов даже на уровне нижних пределов определения.

Оценка матричного влияния

Для расчета матричного фактора использовали метод постэкстракционной добавки: проводили анализ экстрактов из тампонов (одно-, двух-, трехкратная экстракция), не содержащих аналиты, после внесения в них иприта и 1,4-дифенила или VR и ДЭАЭМТФ. Полученные результаты сравнивали с результатами анализа определяемых соединений в чистом растворителе по формуле 1. Для оценки матричного фактора при двух- и

Таблица 1. Параметры детектирования иприта и 1,4-дифенила методом ГХ-МС/МС-ИЭ; VR и ДЭАЭМТФ методом ВЭЖХ-МС/МС

Определяемое соединение	MRM переход (энергия соударений)	Время удерживания, мин
Сернистый иприт	109→63 (6 эВ) 158→109 (3 эВ)	9
1,4-дифенил	120→61 (6 эВ) 120→105 (3 эВ)	7,4
VR	268,00→100,10 (-25 В) 268,00→72,05 (-34 В)	3,65
ДЭАЭМТФ	212,10→100,10 (-20 В) 212,10→72,05 (-27 В)	1,22

Таблица 2. Матричный фактор (%) при определении иприта и 1,4-дифенила методом ГХ-МС/МС, VR и ДЭАЭМТФ методом ВЭЖХ-МС/МС после внесения определяемых соединений в экстракты из тампонов

Параметр	Иприт	1,4-дифенил	VR	ДЭАЭМТФ
МФ, однократная экстракция, % ($\pm$ СКО)	67 $\pm$ 4	64 $\pm$ 6	21 $\pm$ 6	17 $\pm$ 4
МФ, двукратная экстракция, % ($\pm$ СКО)	61 $\pm$ 3	71 $\pm$ 5	39 $\pm$ 4	24 $\pm$ 6
МФ, трехкратная экстракция, % ($\pm$ СКО)	58 $\pm$ 6	76 $\pm$ 8	27 $\pm$ 11	18 $\pm$ 7

трехкратной экстракции аналиты вносили в объединенный экстракт:

$$МФ = \frac{S_{пр}}{S_p} \times 100 \%, \quad (1)$$

где МФ — матричный фактор; $S_{пр}$ — площадь пика аналита в экстракте из тампонов, не содержащих иприт, 1,4-дифенил, VR или ДЭАЭМТФ, после внесения в них целевых соединений; S_p — площадь пика аналита в чистом растворителе.

Результаты расчета матричного фактора (МФ) представлены в табл. 2.

Определение степени извлечения соединений из марлевых тампонов

Для определения степени извлечения иприта, 1,4-дифенила, VR и ДЭАЭМТФ из марлевых тампонов в вials на 7 мл помещали по три тампона и вносили аналиты в количестве 50 нг/мл по каждому веществу. После этого осуществляли одно-, двух- и трехкратную экстракцию целевых соединений соответствующим экстрагентом: хлористым метилом — иприта и 1,4-дифенила, метанолом — VR и ДЭАЭМТФ (рис.).

Оценку степени извлечения проводили по формуле 2:

$$СИ = \frac{S_{пр}}{S_p} \times 100 \%, \quad (2)$$

где СИ — степень извлечения, %; $S_{пр}$ — площадь пика аналита в экстракте из тампонов с внесением целевых соединений; S_p — площадь пика аналита в чистом растворителе.

Определение степеней извлечения иприта и 1,4-дифенила, VR и ДЭАЭМТФ с различных поверхностей

Результаты определения степеней извлечения иприта и 1,4-дифенила, а также VR и ДЭАЭМТФ, нанесенных на три типа поверхностей, после взятия смывов представлены в табл. 3.

Анализ проб смывов с поверхностей оборудования и элементов инфраструктуры бывшего объекта по уничтожению химического оружия

Разработанные процедуры определения иприта и 1,4-дифенила методом ГХ-МС/МС, VR и ДЭАЭМТФ методом ВЭЖХ-МС/МС были применены при анализе проб смывов с элементов инженерной инфраструктуры и строительных конструкций бывшего предприятия по уничтожению химического оружия. Для апробации разработанного подхода проводили анализ смывов с объектов из грязной зоны, которые не планировали вносить в программу перепрофилирования.

Сернистый иприт был обнаружен в 5 из 15 проб на уровне от 2×10^{-7} до 2×10^{-6} мг/дм², 1,4-дифенил идентифицировали в 12 из 15 проб на уровне от 3×10^{-6} до $1,5 \times 10^{-4}$ мг/дм².

В помещениях, связанных с процессом уничтожения фосфорорганических отравляющих веществ, было отобрано 62 пробы смывов, VR и ДЭАЭМТФ были идентифицированы в 22 и 20 пробах соответственно. Концентрации VR и ДЭАЭМТФ на поверхностях были оценены в диапазонах от $3,3 \times 10^{-6}$ до $5,2 \times 10^{-4}$ мг/дм² и от $3,3 \times 10^{-7}$ до $1,0 \times 10^{-5}$ мг/дм² соответственно.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По результатам проведенных исследований, матричный фактор при определении иприта и 1,4-дифенила методом ГХ-МС/МС в среднем составил 60–80%, при этом число стадий экстракции не оказывало существенного влияния на данный показатель.

Для VR и ДЭАЭМТФ матричный фактор выражен более существенно. Этот ожидаемый результат обусловлен известным эффектом, затрудняющим количественные определения методом ВЭЖХ-МС/МС с электрораспылительной ионизацией — эффектом подавления сигнала матрицей [7]. Наблюдаемый эффект преимущественно связывают с ослаблением заряда на микроагломератах [8] при электрораспылении или с насыщением

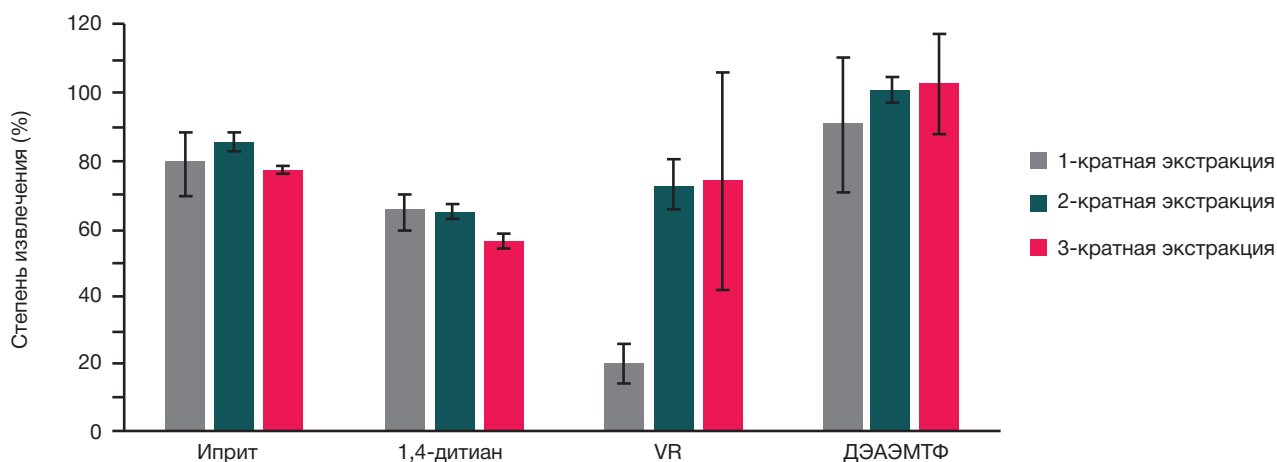


Рис. Степень извлечения определяемых соединений из тампонов

Таблица 3. Степени извлечения иприта и 1,4-дителиана, VR и ДЭАЭМТФ с различных поверхностей

Материал	Степень извлечения, % ($\pm$ СКО)			
	Иприт	1,4-дителиан	VR	ДЭАЭМТФ
Плитка ПВХ	9 ± 2	5 ± 1	$2,7 \pm 0,5$	$4,8 \pm 0,1$
Ламинат	$0,13 \pm 0,02$	—*	$11,8 \pm 0,3$	$5,7 \pm 0,2$
Металл	$0,10 \pm 0,03$	—	$0,8 \pm 0,1$	$7,0 \pm 1,1$

Примечание: * — ниже предела обнаружения 1,4-дителиана (5×10^{-8} мг/дм²).

поверхности капли молекулами аналита, что затрудняет выброс ионов, находящихся внутри капли [9]. Для методов ионизации, совместимых с газовой хроматографией, и для ионизации электронами, в частности, матричный эффект несущественен. То обстоятельство, что при определении иприта и 1,4-дителиана матричный фактор все же ниже 100%, обусловлено повышением уровня регистрируемых шумов в экстракте в сравнении с градуировочным раствором. При выбранных условиях извлечения аналитов из тампонов матричный фактор для всех аналитов был не ниже 20%, что позволяет характеризовать процедуры анализа как селективные.

Извлечение иприта и 1,4-дителиана из марлевых тампонов при двукратной экстракции более воспроизводимо ввиду устранения такого субъективного фактора, как полнота отбора растворителя из тампона при его отжатии. Добавление третьей стадии негативно влияло на результат. Ввиду большего объема экстрагента и, таким образом, более длительного концентрирования экстракта в токе азота, происходила потеря аналитов.

Увеличение числа стадий экстракции значительно влияло только на степень извлечения VR. Извлечение 20% было достигнуто при однократной и 73% — при двукратной экстракции. Третья стадия не вносила существенного вклада в эффективность экстракции VR и ДЭАЭМТФ из тампонов, однако возрастала погрешность измерений.

В результате проведенных исследований оптимальным режимом для всех аналитов была выбрана двухстадийная экстракция из тампонов, при которой степень извлечения иприта, 1,4-дителиана, VR и ДЭАЭМТФ составила 86%, 65%, 73% и 100% соответственно.

Полученные низкие значения степеней извлечения иприта с исследуемых поверхностей (0,1–9%) согласуются с литературными данными. Так, наилучшее извлечение иприта было достигнуто при взятии смывов с поверхности глазурованной плитки, обработанной лаком деревянной поверхности и нержавеющей стали (50%, 30% и 20% соответственно), тогда как с других типов поверхностей (окрашенный гипсокартон, потолочная плитка, гладкий цемент, обивочная ткань, необработанная лаком деревянная поверхность, перила эскалатора) степень извлечения иприта была в диапазоне 0,3–7,6% [10].

Результаты, полученные при определении VR и ДЭАЭМТФ в смывах с трех типов поверхностей, целесообразно обсудить в сравнении с работой [11], в которой была исследована возможность извлечения продуктов трансформации фосфорорганических отравляющих веществ путем взятия смывов с поверхностей окрашенного гипсокартона и ламината. С поверхности окрашенного гипсокартона сразу после нанесения удается извлечь 56–74% моноалкиловых эфиров метилфосфоновой кислоты (МФК) и даже через

42 дня 14–26% от первоначально внесенного количества удается обнаружить. Для МФК процент извлечения не меняется от 0 до 42 дня и составляет 7–16%. Все перечисленные соединения являются стабильными, полярными, нелетучими. Единственным неполярным летучим веществом в группе исследованных аналитов был диизопропиловый эфир МФК. Его не удалось обнаружить даже непосредственно после нанесения на окрашенный гипсокартон. Аналогичная картина была получена и для ламината. Невозможность обнаружения диизопропилового эфира МФК на поверхности даже сразу после нанесения автор цитируемой выше работы связывает с его летучестью.

Период, в течение которого происходит исчезновение токсиканта с поверхности путем испарения, деградации или проникновения вглубь матрицы и необратимого удерживания в ней, может исчисляться минутами или годами. Это зависит от химической природы токсиканта, определяющей его устойчивость, летучесть, сорбционную активность, вязкость, способность к самокапсулированию и типа материала: пористости структуры, гидрофильно-гидрофобных свойств, сорбционной емкости, наличия каталитически активных центров и т. д. Многообразие перечисленных факторов и сложный характер их взаимного влияния не позволяют сделать точный прогноз возможности/целесообразности и информативности результатов анализа смывов с поверхностей в целях установления факта контаминации исследуемых объектов контролируемыми веществами.

Положительные результаты при идентификации остаточных отравляющих веществ в пробах с бывшего предприятия по уничтожению химического оружия были получены при взятии смывов с корпусов кабель-каналов (полимер с плотной невпитывающей текстурой), осветительных плафонов (оргстекло), окрашенного покрытия пожарных щитков и емкостей, изготовленных из поликарбоната. Обнаружение отравляющих веществ и продуктов их конверсии на поверхностях материалов через продолжительное время после окончания всех работ, связанных с уничтожением химического оружия, на первый взгляд представляется невероятным. Мы связываем этот результат с многократными отмывками поверхностей сначала дегазирующими растворами, а потом большими объемами воды. По-видимому, дегазация происходила только в поверхностных слоях материалов, а вода проникала вглубь материалов с пористой структурой. Впоследствии за счет вымывания и капиллярных сил могла происходить миграция отравляющих веществ и продуктов их конверсии в поверхностные слои материалов. При этом отравляющие вещества частично подвергались гидролизу. Данное предположение подтверждает то обстоятельство, что загрязнение поверхностей было установлено преимущественно для тех материалов,

которые показали положительный результат при анализе глубинных проб, однако безусловной корреляции между глубинным и поверхностным загрязнением материалов установлено не было. В доступной литературе не удалось обнаружить исследований, направленных на изучение миграции изучаемых токсичных веществ из глубинных слоев материалов в поверхностные. С учетом экологической значимости этого процесса целесообразно его всестороннее изучение.

Все объекты инфраструктуры предприятия с признаками остаточного загрязнения отравляющими веществами были направлены на уничтожение.

ВЫВОДЫ

При оценке загрязненности оборудования или строительных конструкций химическими веществами путем анализа смывов с поверхностей не повреждаются обследуемые объекты, а установленные уровни загрязнения поверхностей напрямую отражают

опасность контакта с ними и возможность эмиссии летучих соединений в воздушную среду. Несмотря на установленное значительное подавление сигнала матрицей, с применением метода ВЭЖХ-МС/МС можно достигнуть прямого высокочувствительного определения вещества VR и токсичного продукта его гидролиза в смывах с поверхностей. Определение сернистого иприта и 1,4-дитиана методом ГХ-МС/МС также характеризуется высокой чувствительностью, селективностью и при этом в значительно меньшей степени подвержено влиянию матричного фактора. После отбора смывов влажные тампоны, помещенные в герметичную инертную тару, в замороженном виде можно подвергнуть транспортировке и краткосрочному хранению. Безусловная корреляция между содержанием токсиканта на поверхности и в глубинных слоях материалов отсутствует, поэтому наряду с анализом смывов необходимо исследовать «глубинные пробы» строительных и иных материалов при подозрении на возможность их загрязнения токсичными веществами.

Литература

1. Савельева Е. И., Радиллов А. С., Кузнецова Т. А., Апраксин В. Ф. Исследование состава газовой выделений битумно-солевых масс, включающих продукты уничтожения иприта. Журнал прикладной химии. 1999; 72 (9): 1501–5.
2. Munro NB, Talmage SS, Griffin GD, Waters LC, Watson AP, King JF, et al. The sources, fate, and toxicity of chemical warfare agent degradation products. *Environmental Health Perspectives*. 1999; 107 (12): 933–74.
3. Crenshaw MD, Hayes TL, Miller TL, Shahnuon CM. Comparison of the hydrolytic stability of S-(N,N-diethylaminoethyl) isobutyl methylphosphonothiolate with VX in dilute solution. *J Appl Toxicol*. 2001; 21 (S3–S6): 53–56.
4. Willison S. Wipe selection for the analysis of surface materials containing chemical warfare agent nitrogen mustard degradation products by ultra-high pressure liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. 2012; 1270: 72–79.
5. Постановление Главного государственного санитарного врача Российской Федерации от 28.01.2021 № 2 «Об утверждении санитарных правил и норм СанПиН 1.2.3685-21 «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания» (Зарегистрировано 29.01.2021 № 62296). Available from: <https://docs.cntd.ru/document/573500115> (дата обращения: 25.05.2021).
6. Савельева Е. И., Ленинский М. А., Васильева И. А., Каракашев Г. В., Самченко Н. А. Определение следовых количеств О-изобутил-S-[(2-диэтиламино)этил] метилфосфонотиоата и токсичного продукта его гидролиза методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с tandemным масс-спектрометрическим детектированием. *Аналитика и контроль*. 2021; 25 (3): 43.
7. Annesley TM. Ion Suppression in Mass Spectrometry. *Clin. Chem*. 2003; 49: 1041–4.
8. Jessome LL, Volmer DA. Ion Suppression: A Major Concern in Mass Spectrometry. *LCGC North America*. 2006; 24: 498–511.
9. Antignac J, Wasch K, Monteau F, Brabander H, Andre F, Le Bizec B. The ion suppression phenomenon in liquid chromatography–mass spectrometry and its consequences in the field of residue analysis. *Anal Chim Acta*. 2005; 529: 129.
10. Hernon-Kenny LA, Behringer DL, Crenshaw MD. Comparison of latex body paint with wetted gauze wipes for sampling the chemical warfare agents VX and sulfur mustard from common indoor surfaces. *Forensic Science International*. 2016; 262: 143–9.
11. Wilson SA. Investigation of the Persistence of Nerve Agent Degradation Analytes on Surfaces through Wipe Sampling and Detection with Ultrahigh Performance Liquid Chromatography–Tandem Mass Spectrometry. *Anal Chem*. 2015; 87: 1034–41.

References

1. Saveleva EI, Radilov AS, Kuznecova TA, Apraksin VF. Issledovanie sostava gazovykh vydeleniy bitumno-solevykh mass, vkluchajushchih produkty unichtozheniya iprita. *Zhurnal prikladnoj himii*. 1999; 72 (9): 1501–5. Russian.
2. Munro NB, Talmage SS, Griffin GD, Waters LC, Watson AP, King JF, et al. The sources, fate, and toxicity of chemical warfare agent degradation products. *Environmental Health Perspectives*. 1999; 107 (12): 933–74.
3. Crenshaw MD, Hayes TL, Miller TL, Shahnuon CM. Comparison of the hydrolytic stability of S-(N,N-diethylaminoethyl) isobutyl methylphosphonothiolate with VX in dilute solution. *J Appl Toxicol*. 2001; 21 (S3–S6): 53–56.
4. Willison S. Wipe selection for the analysis of surface materials containing chemical warfare agent nitrogen mustard degradation products by ultra-high pressure liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. 2012; 1270: 72–79.
5. Postanovlenie Glavnogo gosudarstvennogo sanitarnogo vracha Rossijskoj Federacii ot 28.01.2021 # 2 «Ob utverzhenii sanitarnykh pravil i norm SanPiN 1.2.3685-21 «Gigienicheskie normativy i trebovanija k obespecheniju bezopasnosti i (ili) bezvrednosti dlja cheloveka faktorov sredy obitaniya» (Zaregistrovano 29.01.2021 # 62296). Available from: <https://docs.cntd.ru/document/573500115> (data obrashhenija: 25.05.2021). Russian.
6. Saveleva EI, Leninskii MA, Vasileva IA, Karakashev GV, Samchenko NA. Opredelenie sledovykh kolichestv O-izobutil-S-[(2-dijetilamino)jetil] metilfosfonotioata i toksichnogo produkta ego gidroliza metodom vysokoeffektivnoj zhidkostnoj hromatografii s tandemnym mass-spektrometricheskimi detektirovanijem. *Analitika i kontrol'*. 2021; 25 (3): 43. Russian.
7. Annesley TM. Ion Suppression in Mass Spectrometry. *Clin. Chem*. 2003; 49: 1041–4.

8. Jessome LL, Volmer DA. Ion Suppression: A Major Concern in Mass Spectrometry. LCGC North America. 2006; 24: 498–511.
9. Antignac J, Wasch K, Monteau F, Brabander H, Andre F, Le Bizec B. The ion suppression phenomenon in liquid chromatography–mass spectrometry and its consequences in the field of residue analysis. Anal Chim Acta. 2005; 529: 129.
10. Hernon-Kenny LA, Behringer DL, Crenshaw MD. Comparison of latex body paint with wetted gauze wipes for sampling the chemical warfare agents VX and sulfur mustard from common indoor surfaces. Forensic Science International. 2016; 262: 143–9.
11. Wilson SA. Investigation of the Persistence of Nerve Agent Degradation Analytes on Surfaces through Wipe Sampling and Detection with Ultrahigh Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry. Anal Chem. 2015; 87: 1034–41.