

УДК 632,95:543.25

Отечественные методы контроля экологической безопасности продукции текстильной и легкой промышленности

**Т. И. Хаханина, Б. П. Осипов, Н. Н. Осипова, А. Ю. Ковалева, С. Ю. Хаханин,
В. Н. Никитенкова, Л. Н. Косоусова, Н. М. Мордвинова**

ТАТЬЯНА ИВАНОВНА ХАХАНИНА — кандидат химических наук, докторант, заведующая кафедрой Московского государственного института электронной техники (МИЭТ). Область научных интересов: аналитическая химия, электрохимия, физическая химия поверхности, экологическая безопасность.

АННА ЮРЬЕВНА КОВАЛЕВА — инженер-стажер Государственного учреждения НПК «Технологический центр» МИЭТ. Область научных интересов: аналитическая химия, электрохимия, физическая химия поверхности, экологическая безопасность, разработка нормативной документации.

СЕРГЕЙ ЮРЬЕВИЧ ХАХАНИН — кандидат технических наук, научный сотрудник Государственного учреждения НПК «Технологический центр» МИЭТ. Область научных интересов: аналитическая химия, электрохимия, физическая химия поверхности, экологическая безопасность. E-mail Sergei.Khakhinin@tcen.ru, S.Khakhinin@tcen.ru

103498 Москва, Зеленоград, МИЭТ, тел. (095)530-22-44, (095)532-99-79, факс (095)913-21-92,
E-mail khti@techcen.su

ВАЛЕНТИНА НИКОЛАЕВНА НИКИТЕНКОВА — научный сотрудник ФГУП ЦНИИЛКА. Область научных интересов: экологическая безопасность текстильной продукции, аналитическая химия, разработка нормативной документации. Тел. (095)237-03-32.

ЛИДИЯ НИКОЛАЕВНА КОСОУСОВА — начальник отраслевого отдела охраны окружающей среды электронной промышленности Российского агентства по системам управления. Область научных интересов: аналитическая химия, электрохимия, физическая химия поверхности, экологическая безопасность, разработка нормативной документации. Тел. (095)535-74-66.

НИНА МИХАЙЛОВНА МОРДВИНОВА — кандидат химических наук, заведующая отделом Томского центра стандартизации, метрологии и сертификации. Область научных интересов: аналитическая химия, электрохимия, физическая химия поверхности, экологическая безопасность, разработка нормативной документации. Тел. (3822)77-51-22.

Качество и конкурентоспособность отечественной текстильной продукции на внешнем и внутреннем рынках — это серьезная и актуальная проблема, от решения которой зависит судьба текстильной промышленности России, ее роль и место в Европейском сообществе.

В последнее десятилетие на мировом рынке уже недостаточно сертификации одного лишь продукта, предназначенного для продажи в другие страны. Потребитель требует сертификат на систему, гарантирующую стабильный выпуск продукции высшего качества, а именно, отдает предпочтение изготовителю, имеющему сертифицированную комплексную систему качества. Следует отметить, что эту новую философию качества уже приняли и поддерживают ведущие зарубежные фирмы — основные потребители текстильной продукции.

Качество и экологическая безопасность продукции текстильной и легкой промышленности взаимосвязаны друг с другом самым тесным образом. Успешное продвижение текстильных изделий на внутренний и внешний рынок зависит не только от их улучшенных физико-ме-

ханических и гигиенических свойств. Существенное значение имеют и токсикологические характеристики самих тканей, гарантированные соответствующей технологией их производства и обязательной экологической сертификацией.

Приказом Минздрава РФ от 20.07.98 г. № 217 определен перечень текстильных изделий, подлежащих гигиенической оценке. В него включены изделия из натурального сырья и материалы для изделий, контактирующих с кожей человека. Кроме того, гигиенической сертификации подлежит весь детский ассортимент изделий. В число показателей, определяющих гигиенические свойства, входят содержание синтетических волокон и токсикологические параметры.

В последнее время отмечены случаи аллергической реакции у персонала предприятий, перерабатывающих хлопок, в частности, у рабочих предприятия «Вичуга — контакт» в поселке Старая Вичуга. Есть данные и о росте нагноения раневой поверхности при использовании

хлопковых ватно-марлевых повязок, замеченные в Институте хирургии им. А. В. Вишневского РАМН.

В соответствии с упомянутыми фактами токсичности хлопка и мировой тенденцией к увеличению экологической безопасности текстильных изделий предполагается обязательное определение в образцах тканей следующих веществ:

- легких углеводородов и формальдегида;
- тяжелых металлов и других токсичных элементов (мышьяка, свинца, кадмия, кобальта, хрома, меди, никеля и ртути);
- пестицидов и гербицидов, которые используются при выращивании льна и неизбежно попадают в готовую текстильную продукцию;
- хлорированных органических соединений, которые используются на различных стадиях отделки тканей;
- красителей и продуктов их деструкции.

Настоящая работа посвящена разработке отечественных методов и средств определения тяжелых металлов, формальдегида и пестицидов в текстильной продукции. Выбор определяемых металлов и веществ обусловлен международными стандартами.

При поиске метода определения экологической чистоты текстильной продукции авторы ориентировались на отечественную аппаратную базу и разрабатывали аналитические приборы, которые по своим потребительским свойствам, стоимости и эксплуатационным характеристикам не уступали бы, а по некоторым параметрам превосходили известные зарубежные аналоги.

Поиск научно-технических достижений в области развития аналитических методов и средств анализа проведен нами на уровне международных стандартов. В результате установлено, что специалистами в области таких методов как масс-спектрометрический, атомно-абсорбционный, эмиссионно-спектральный, эмиссионный рентгеноспектральный, электрохимические и другие методы, создан комплекс методик определения $n \cdot 10^{-4} - n \cdot 10^{-8} \%$ (мас.) большой группы элементов Периодической системы в широком ассортименте продукции.

Наиболее значительными представляются результаты масс-спектральных и эмиссионно-спектральных методов анализа. Они высокочувствительны, определяют много элементов и поэтому максимально приспособлены для обзорного анализа. Однако масс-спектральные и эмиссионно-спектральные методы анализа имеют и ряд недостатков, среди которых существенны высокая стоимость аппаратуры и сложность ее эксплуатации; низкая точность количественных определений; наличие фона, ограничивающего предельно определяемую концентрацию некоторых элементов и пригодность для анализа исключительно твердых веществ.

Эти недостатки сильно ограничивают использование масс-спектральных и эмиссионно-спектральных методов при производственном массовом контроле продукции и в аналитической практике подавляющего большинства лабораторий. Следует отметить, что на сегодняшний день нет универсального метода, удовлетворяющего практически всем требованиям при контроле опасных токсичных неорганических загрязнений в текстильных материалах. Эти требования включают необходимость определения тяжелых металлов (мышьяка, свинца, меди, хрома, кобальта, никеля) в различных сочетаниях; точность и экспрессность анализа; простоту и доступность

аппаратурного и методического оформления и достоверность получаемых результатов.

Определение токсичных металлов методом инверсионной вольтамперометрии

Среди многочисленных методов авторы для определения экологически опасных загрязнений в текстильных материалах остановились на методе инверсионной вольтамперометрии (ИВ). Этот метод в последнее время интенсивно развивается применительно к анализу различных материалов как наиболее высокочувствительный и в то же время экономичный.

Основой для внедрения метода в практику явились аппаратная простота (рис. 1) и наличие качественного методического обеспечения в виде большого числа аттестованных и стандартизованных методик.

Инверсионную вольтамперометрию применяют на практике в более чем 300 организациях ЦГСЭН, Госстандарта России, Минэкологии, ветслужбах и др.

Вопросами разработки и аттестации ИВ-методик анализа занимаются коллективы Томского политехнического университета и Московского государственного института электронной техники, аккредитованные Госстандартом России. Разработанные в этих же научных коллективах отечественные приборы аттестованы в Госстандарте и Государственном комитете Санэпиднадзора и имеют ряд существенных преимуществ перед зарубежными аналогами: высокую разрешающую способность, возможность определения большого числа примесей, широкий интервал определяемых концентраций, возможность снижения нижней границы определяемых содержаний.

Все аналитическое оборудование разработано и изготовлено предприятиями Зеленограда, стоимость его в 20–25 раз ниже стоимости зарубежных аналогов.

До наших работ ИВ-анализ льняной и льносодержащей продукции практически не проводился. С использованием разработанной нами пробоподготовки образцов это было проделано.

Навеску образца 0,1 (или 0,2) г растворяли в 2 мл смеси $H_2O_2 + H_2SO_4$ (1:1), нагревали постепенно до $150 \rightarrow 350 \rightarrow 385^\circ C$, переносили в муфельную печь ($T \approx 450^\circ C$). Полученный коричневый осадок обрабатывали смесью 1,5 мл смеси $HNO_3 + H_2O_2$ (1:2), упаривали при $120-150^\circ C$; затем прокаливали при $400^\circ C$ (2 раза до получения белого легкорастворимого осадка). Полученный белый осадок растворяли в 1 мл HCl и упаривали, затем растворяли в бидистиллированной воде и проводили ИВ-определение.

Метод ИВ основан на способности определяемых элементов, осажденных на индикаторном электроде, поочередно электрохимически растворяться при определенном потенциале, характерном для каждого элемента. Регистрируемый максимальный анодный ток каждого элемента прямо пропорционален концентрации определяемого элемента. Общая схема анализа методом ИВ состоит из этапов, представленных на рис. 2. Процесс электрорастворения элементов с поверхности электрода и регистрация аналитических сигналов на вольтамперметре проводится при линейно меняющемся потенциале от $-1,2$ В до $+0,1$ В относительно хлорсеребряного электрода.

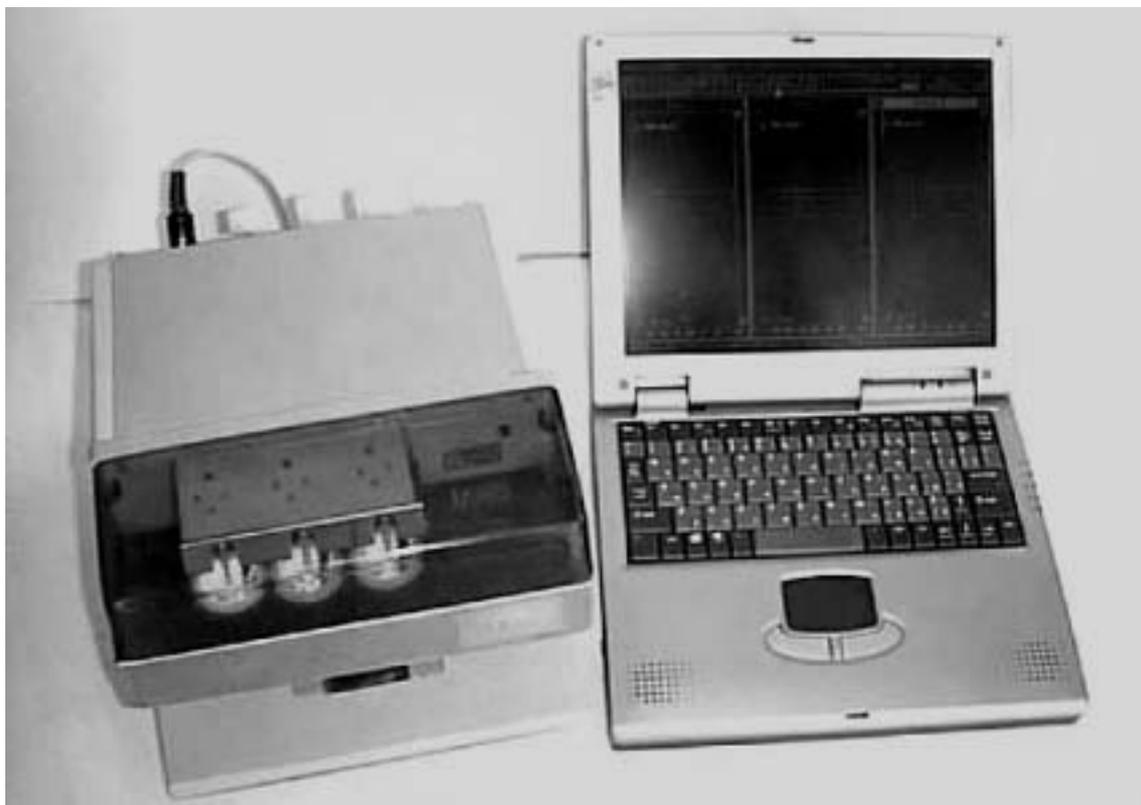


Рис. 1. Внешний вид инверсионного вольтамперометрического аналитического прибора

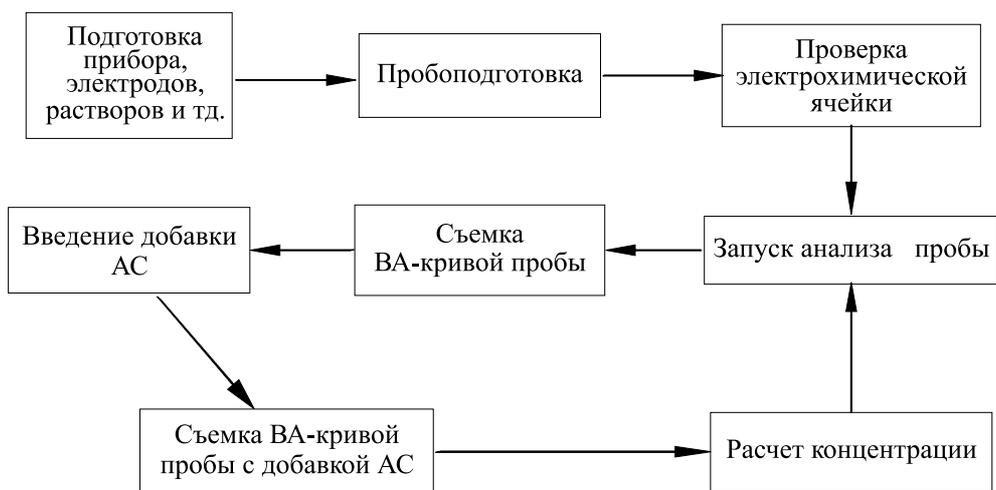


Рис. 2. Схема ИВ-анализа образцов текстильной продукции

Результаты анализов образцов льна и хлопка методом инверсионной вольтамперометрии

Образец	Определяемый элемент, мг/кг									
	Mn	Cu	Cd	Zn	Pb	Cr	Ni	As	Fe	
Ткань жаккардовая (100 % лен: T_0 33,5 текс; T_y 33,5 текс)	0,48	0,84	0,06	3,4	0,37	1,0	0,98	<0,03*	1,0	
Бязь х/б (Арт. 216 МАПС)	0,67	0,32	0,16	2,3	0,28	3,1	3,5	<0,03	1,2	
Лен (100 %; T_0 36 текс; T_y 37 текс; Гаврилов-Ямский льнокомбинат)	1,3	0,62	<0,01*	2,1	0,36	2,2	6,2	<0,03	2,0	
Лен (100 %; основа, уток 33,5 текс)	0,34	0,94	0,12	4,3	0,39	2,1	6,4	<0,03	2,0	
Американский хлопок (017-009)	0,52	0,82	0,15	3,2	0,28	0,72	0,71	<0,03	1,8	
Среднеазиатский хлопок	1,8	0,64	0,06	2,1	0,36	1,0	2,1	<0,03	1,5	
Лен	2,3	0,98	<0,01	3,3	1,0	1,05	1,2	<0,03	2,0	
Лен межеумок	0,81	0,65	0,19	3,5	0,31	1,0	0,98	<0,03	2,2	
Вата льняная	0,64	0,88	<0,01	1,1	0,11	1,1	2,8	<0,03	1,8	
Вата хлопковая	1,4	0,49	<0,01	2,3	0,33	1,1	3,2	<0,03	1,6	
Стандарт ЭКО-ТЕКС 100 (ПДК для детских изделий)	—	25,0	0,1	—	0,2	1,0	1,0	0,2	—	

* Предел обнаружения в данной методике

Потенциалы максимумов регистрируемых аналитических сигналов Zn, Cd, Pb, Cu на фоне муравьиной кислоты равны: $-0,9 \pm 0,1$ В для Zn; $-0,6 \pm 0,1$ В для Cd; $-0,4 \pm 0,1$ В для Pb; $-0,1 \pm 0,1$ В для Cu. Результаты ИВ-анализов образцов льна и хлопка представлены в табл. 1.

Определение формальдегида методом инверсионной вольтамперометрии

Разработанная методика определения формальдегида включает его предварительное сорбционное концентрирование на поверхности индикаторного стеклоуглеродного электрода, последующее электрохимическое окисление и регистрацию аналитического сигнала формальдегида. Процесс электрорастворения формальдегида с поверхности электрода проводится в постоянно-токовом режиме при линейно меняющемся в сторону положительных значений потенциале с дифференциальной регистрацией вольтамперных кривых (по 1-й производной).

Характерный вид вольтамперограммы (кривой зависимости тока окисления формальдегида от потенциала развертки) представлен на рис. 3.

Регистрируемый максимальный анодный ток формальдегида линейно зависит от концентрации определяемого вещества. Потенциал пика на фоне $0,2$ М Na_2HPO_4 лежит в интервале $0,55-0,65$ В. Массовую концентрацию формальдегида в пробе определяют методом добавок стандартных растворов.

Определение пестицидов методом инверсионной вольтамперометрии

Результаты теоретических и экспериментальных исследований, проведенных сотрудниками ТПУ, МИЭТ и ЦНИИЛКА показали, что метод инверсионной вольтамперометрии можно использовать для анализа остаточных количеств пестицидов на уровне ПДК и ниже (табл. 2). Применение ЭВМ для компенсации фонового тока и снижения предела обнаружения в катодной

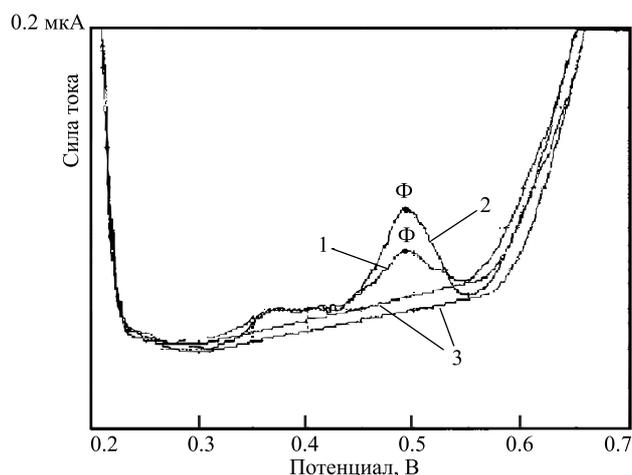


Рис. 3. Вольтамперограмма формальдегида:

1 — проба; 2 — с добавкой $c_{\text{Ф}} = 0,01$ мг/л; 3 — кривые остаточного тока

ИВ с предварительным адсорбционным концентрированием позволяет в 10 раз снизить предел обнаружения и определять $5 \cdot 10^{-12}$ М этих веществ.

Определение следовых количеств пестицидов — производных *диалкилдитиофосфорных кислот*, основано на щелочном гидролизе до диалкилдитиофосфатов с дальнейшим высокочувствительным определением на стационарном электроде.

Следовые количества *диалкилдитиокарбаматных* пестицидов определяют методом катодной ИВ; предел обнаружения при времени накопления 200 с составляет $2 \cdot 10^{-8}$ М для вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала и $1 \cdot 10^{-8}$ М при использовании ДИП.

Этим же методом определяют *бенсултан*, *тирам*, *карбофос* и *фозалон* с предварительным экстрагированием органическим растворителем и последующей его отгонкой. Сочетание экстракции с электрохимическим концентрированием позволяет снизить предел обнару-

Таблица 2

Вольтамперометрическое определение микроколичеств пестицидов

Основное название пестицида	Синонимы	Метод анализа	Предел обнаружения, мг/кг	ПДК, мг/кг
Азинфосметил	Азинфос, гузатион М, гутион, метилтриазотион	Адсорбц. ИВ ДИП Поляррография ПИА+ЭХД (на основе ИВ)	0,00064 0,019 0,15 0,030	16,4
Алдикарб	Амбич, темик	Адсорбц. ИВ ИВ в присут Cu ^{II} ПИА+ЭХД (на основе ИВ) ВЭЖХ+ЭХД (окисл., +1,9 В)	0,0002 0,07 0,080 0,01	0,009
Альдрин	Аглюкон, альдрекс, вератокс, вермит, ГГДН, картофин, окталин, солдрин	ДИП	20	0,002
Аметрин	Гезапакс, эвик	ДИП Адсорбц. ИВА	0,0037 0,00018	1100
Аминокарб	Байер 44646, матацил	ДИП ВЭЖХ+ЭХД (окисл., +1,9 В)	0,03 0,0005	50
Амитрол	Азолан, амизол, аминокамитрол	Вольтамперометрия ВЭЖХ+ЭХД	20 0,06	1100
ГХЦГ (гексахлорциклогексан)	Бензолгексахлорид, 666-гаммекса, гексатокс, гексахлор, гексахлоран, долмикс, котол	Разностная осциллополяррография ДИП	0,01 2	0,02
2,4-D	Аквалин, гедонал, идонал	ЖХ + ЭХД	0,01	0,01
ДДТ	Азотокс, гезалон, дивизол	ДИП	0,5	0,1
Дельтаметрин	Декаметрин, котрин, децис	ДИП	0,1	0,01
Десмедифам	Бетанекс	ВЭЖХ+ЭХД (окисл., +1,9 В) ВЭЖХ+ЭХД (окисл., +1,1 В)	0,010 0,012	10250
Линдан—ГХЦГ	Агрисерт, бентокс-10, гаматокс, гамафекс, гранатокс, линдаам, линдатокс, мукс, родакс, хеклотокс	ТСХ + осциллополяррография Поляррография ДИП	0,001 0,2 0,1	0,02
Карбофос	Бетимал, малмтион, кипфос, малатон, сумитокс, фостион	ПИА + ЭХД (на основе ИВ) ИВ	0,02 0,0006	0,05
Линурон	Афалон, гербицид 326, карокс, лорокс, метоксидиурон, метурон	ДИП ВЭЖХ + ЭХД (окисл., +1,25 В) ВЭЖХ + ЭХД (окисл., +1,4 В) ВЭЖХ + ЭХД (окисл., +1,15 В)	0,1 0,50 0,25 0,18	0,001

Примечание: ДИП — дифференциально-импульсная поляррография; ПИА — проточно-инжекционный анализ; ЭХД — электрохимический детектор; ТСХ — тонкослойная хроматография

жения этих пестицидов на 2–3 порядка. Пестициды, содержащие триазин- и нитрогруппы (*дино-бутон*, *ДНОК*, *аметрин* и *прометрин*) определяют методом адсорбционной ИВ; пределы обнаружения ДНОК — $4,86 \cdot 10^{-10}$ М, динобутона — $1,88 \cdot 10^{-9}$ М, прометрина — $3,94 \cdot 10^{-9}$ М, аметрина — $7,89 \cdot 10^{-10}$ М.

Следовые количества *гутиона* определяют и адсорбционной ИВ в сочетании с ДИП, предел обнаружения $2 \cdot 10^{-4}$ мг/кг.

Диазинон, *метамитрон*, *изометиозин*, *бенсултан* определяют методом ДИП и адсорбционной ИВ, а фунгицид *цирам* методом катодной ИВ. Для увеличения избирательности метода использовали экстракцию, а также смену фонового электролита. Это позволило определять *цирам* в присутствии его метаболитов (сульфида и оксида цинка, тетраметилтиурамсульфида) и ряда серосо-

держащих пестицидов с нижней границей определяемых содержаний $2 \cdot 10^{-8}$ М.

Анализ остаточных количеств *линурона*, *эндосульфана*, *динокапа*, *фенола*, *аналина*, *тетраметина* проводят методом адсорбционной ИВ, предел обнаружения 75 нг/мл.

Методом непрямого электрохимического анализа определяют серосодержащие пестициды (*метомил* и *алдикарб*). Оба соединения неэлектроактивны на ртутном электроде в водных растворах. Предложенный метод определения основан на взаимодействии изучаемых соединений с ионами металлов с последующим их электрохимическим исследованием. *Алдикарб* можно определять по влиянию на адсорбционный инверсионный пик Cu^{2+} в кислой среде. На инверсионной вольтамперограмме раствора соли меди в присутствии алдикарба появляется новый острый пик.