

УДК 632. 95. 543

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ
ГЕКСАХЛОРБЕНЗОЛА В ПОЧВЕ МЕТОДОМ
ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

О.А. Дубровина, Д.Н. Муратов, Ю.А. Стекольников, Б.А. Сотников

*Кафедра химии, ГОУ ВПО «Елецкий государственный
университет им. И.А. Бунина»; chitic55@yandex.ru*

Представлена членом редколлегии профессором В.И. Коноваловым

Ключевые слова и фразы: ацетон; бензол; газожидкостная хроматография; гексан; гексахлорбензол; о-ксилол; степень экстракции; экстрагирование.

Аннотация: Представлены результаты экстрагирования проб почвы на содержание остаточных количеств гексахлорбензола различными органическими растворителями. Подобран эффективный экстрагент с высокой степенью экстракции. Предложена методика экстракции и хроматографического анализа.

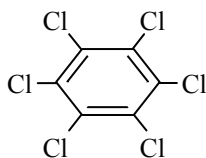
Целью настоящей работы являлась разработка эффективной методики определения остаточных количеств гексахлорбензола (ГХБ) в почве методом газожидкостной хроматографии.

Задачи работы:

- подбор экстрагента с высокой степенью экстракции микроколичеств ГХБ из навески почвы;
- выбор оптимального соотношения почва/растворитель;
- определение оптимальных условий проведения экстракции;
- оптимизация стадии пробоподготовки;
- определение нижних границ обнаружения остаточных количеств ГХБ в почве при степени экстракции не ниже 95 %.

Вводная часть. ГХБ в смеси с другими препаратами используется в качестве протравителя семян в целях борьбы с заболеваниями пшеницы, ржи, гречихи и других культур. Кроме того, ГХБ является промышленным продуктом и он может присутствовать в виде промышленных отходов и в выбросах ряда производств [1].

Структурная формула:



Эмпирическая формула: C_6Cl_6 .

Молекулярная масса: 284,78.

Физические свойства: ГХБ – белое кристаллическое вещество со специфическим неприятным запахом, температура плавления 231 °С, температура кипения 309,4 °С (возгоняется); плотность твердого вещества 2,044 г/см³, жидкого веществ-

ва 1,569 г/см³ (236 °С); давление пара (кПа): 0,13 (114,4 °С), 8,00 (219,0 °С), 101,37 (309,4 °С) [2]; не растворяется в воде, ограниченно растворяется при нагревании в этаноле, хлороформе, растворяется в бензоле.

ЛД₅₀ (доза отравляющего вещества, при которой гибнет половина подопытных) для крыс 10 000 мг/кг. Раздражает слизистые и кожу [3].

В России установлены следующие гигиенические нормативы:

- ПДК в в.р.з. 0,9 мг/м³;
- ПДК в почве 0,03 мг/кг;
- МДУ в зерне 0,01 мг/кг [4].

Методическая часть. Определение ГХБ проводили методом газожидкостной хроматографии с использованием газового хроматографа «Кристаллюкс-4000М», снабженного электрозахватным детектором (ЭЗД), после его экстракции из почвы органическими растворителями. Количественное определение осуществляли методом абсолютной калибровки.

Условия хроматографирования. Хроматограф газовый «Кристаллюкс-4000М», снабженный ЭЗД; колонка капиллярная ZB-5 длиной 30 м и внутренним диаметром 0,35 мм фирмы Phenomenex (США); температуры испарителя, колонки, детектора 230, 220, 250 °С соответственно; рабочая колонка № 1 (ЭЗД); расход газа (мл/мин): сброс 1 = 25, сброс 2 = 10, поддув 2 = 30; давление 1: 0,71 атм, давление 2: 1 атм; параметр обработки – площадь; абсолютное время удерживания ГХБ – 4,84 мин; окно времени – 0,1 мин.

Отбор проб. Отбор проб проводили в соответствии с «Унифицированными правилами отбора проб с/х продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов» (№ 2051–79).

Приготовление стандартных растворов и градуировка прибора. Стандартные растворы ГХБ готовили в соответствии с инструкцией по применению стандартных образцов пестицидов. Градуировку прибора проводили согласно инструкции к прибору [5].

Определение условий экстракции. Для экстракции в качестве экстрагентов применяли гексан, ацетон, бензол. Работу проводили методом «добавлено/обнаружено».

К навеске 10 г воздушно-сухой почвы в конической колбе на 100 мл добавляли 50 мл экстрагента и закрывали пробкой. Колбу встряхивали на аппарате для механического встряхивания (ЭКРОС, модель 6410 м) в течение 30 мин, затем центрифугировали 5 мин при 3000 об/мин для осаждения почвы. Чистый экстракт сливали в стакан на 50 мл и вводили в хроматограф 2 мкл раствора. Степень экстракции ГХБ из почвы в различных растворителях приведена в табл. 1.

Данные табл. 1 показывают, что ацетон имеет высокую степень экстракции по сравнению с гексаном и бензолом. Увеличение количества растворителя с 50 до 75 мл (табл. 2) приводит к небольшому уменьшению степени извлечения ГХБ из почвы для всех трех экстрагентов, а вот уменьшение с 50 до 25 мл резко снижает степень экстракции для гексана и бензола и, незначительно, для ацетона (табл. 3). Поэтому объем экстрагента в 50 мл можно считать оптимальным.

Таблица 1

Экстракция ГХБ из почвы органическими растворителями (50 мл)

Растворитель	Добавлено, мг/кг	Обнаружено, мг/кг	Степень экстракции, %
Гексан	0,01	0,007408	74,08
	0,03	0,023328	77,76
Бензол	0,01	0,007238	72,38
	0,03	0,023238	77,46
Ацетон	0,01	0,009567	95,67
	0,03	0,028854	96,18

Таблица 2

Экстракция ГХБ из почвы органическими растворителями (75 мл)

Растворитель	Добавлено, мг/кг	Обнаружено, мг/кг	Степень экстракции, %
Гексан	0,01	0,007232	72,32
	0,03	0,022854	76,18
Бензол	0,01	0,007124	71,24
	0,03	0,023064	76,88
Ацетон	0,01	0,009491	94,91
	0,03	0,028794	95,98

Таблица 3

Экстракция ГХБ из почвы органическими растворителями (25 мл)

Растворитель	Добавлено, мг/кг	Обнаружено, мг/кг	Степень экстракции, %
Гексан	0,01	0,005892	58,92
	0,03	0,019617	65,39
Бензол	0,01	0,004108	41,08
	0,03	0,014265	47,55
Ацетон	0,01	0,009443	94,43
	0,03	0,028584	95,28

Таблица 4

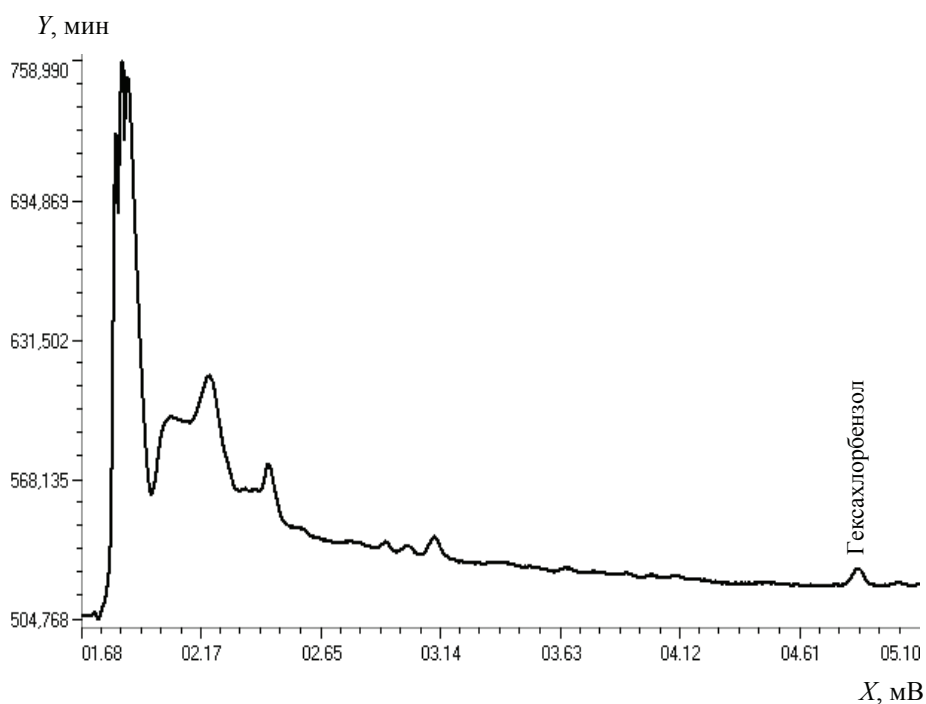
Экстракция ГХБ из почвы органическими растворителями (50 мл, t)

Растворитель	Добавлено, мг/кг	Обнаружено, мг/кг	Степень экстракции, %
Гексан, $t = 64\text{ }^{\circ}\text{C}$	0,01	0,008571	85,71
	0,03	0,026930	89,77
Бензол, $t = 75\text{ }^{\circ}\text{C}$	0,01	0,008444	84,44
	0,03	0,026660	88,87
Ацетон, $t = 51\text{ }^{\circ}\text{C}$	0,01	0,009681	96,81
	0,03	0,029499	98,33

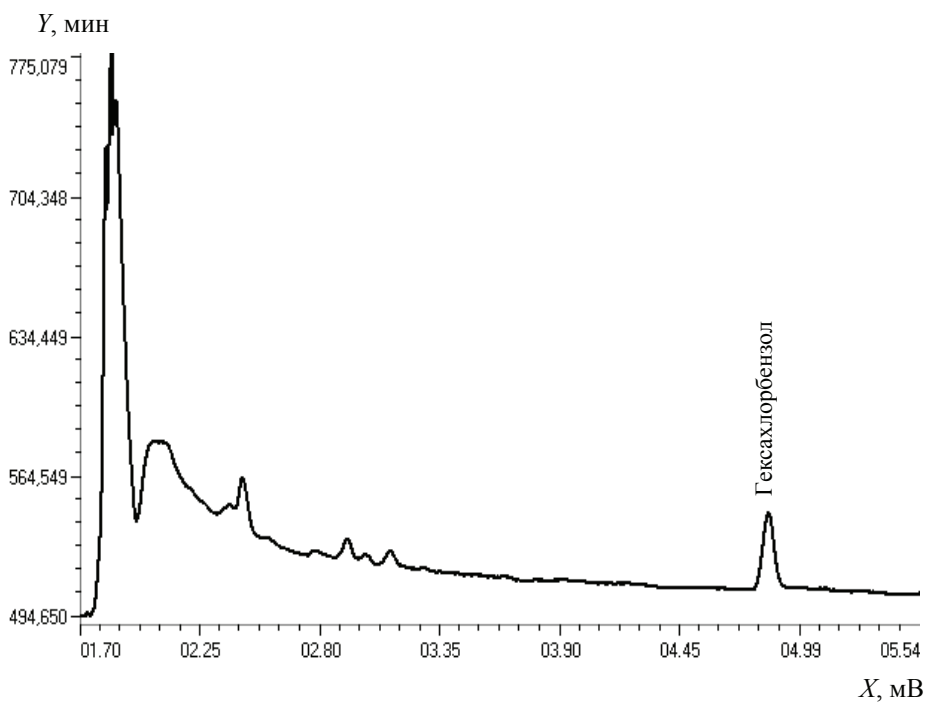
Для повышения эффективности извлечения ГХБ проводили экстракцию при предварительном термостатировании почвы с растворителем (при температуре на $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ниже температуры кипения растворителя) в течение 30 мин с последующим перемешиванием и центрифугированием. Результаты экстракции приведены в табл. 4.

Из табл. 4 следует, что гексан и бензол показывают приблизительно одинаковую полноту извлечения ГХБ из почвы, однако она является не достаточно высокой. Использование ацетона в качестве экстрагента обеспечивает высокую степень экстракции при предварительном термостатировании почвы с растворителем. Однако при концентрации ГХБ в почве ниже уровня $0,01\text{ мг/кг}$ резко снижается полнота извлечения для ацетона. Кроме того, недостатком при использовании ацетона является тот факт, что происходит зашкаливание детектора ЭЗД ($4999,642\text{ мВ}$) и, таким образом, «смазывание» анализируемого пика, тем самым усложняется обработка хроматограммы.

Использование о-ксилола в качестве экстрагента устраняет эти недостатки. Во-первых, увеличивается минимальный предел обнаружения (до $0,005\text{ мг/кг}$), а, во-вторых, анализируемый пик в хроматограмме является более четким, что упрощает его математическую обработку (рис. 1). Так же увеличивается степень



а)



б)

Рис. 1. Хроматограмма ГХБ в почве:

X – время удерживания; Y – высота пиков; экстрагент – о-ксилол;
 а: добавлено 0,005 мг/кг; обнаружено 0,004762; степень экстракции 95,24 %;
 б: добавлено 0,03 мг/кг; обнаружено 0,029628;
 степень экстракции 98,76 %;

Таблица 5

Экстракция ГХБ из почвы о-ксилолом

Растворитель о-ксилол, мл	Добавлено, мг/кг	Обнаружено, мг/кг	Степень экстракции, %
50	0,01	0,007548	75,48
	0,03	0,024405	81,35
25	0,01	0,008151	81,51
	0,03	0,026680	88,93
25 при $t = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$	0,005	0,004762	95,24
	0,01	0,009698	96,98
	0,03	0,029628	98,76
	0,05	0,048705	97,41
	0,10	0,097360	97,36

Таблица 6

Метрологическая характеристика метода ($p = 0,95; n = 20$)

Анализируемый объект	Предел обнаружения, мг/кг	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Среднее значение определения, %	Стандартное отклонение S , (+/-) %	Доверительный интервал среднего результата (+/-), %
Почва	0,005	0,005...0,1	97,15	0,7	97,15(+/-)1,4

экстракции по сравнению с ацетоном. Данные о экстракции ГХБ из почвы о-ксилолом приведены в табл. 5.

Таким образом, при определении остаточных количеств ГХБ в почве можно рекомендовать следующее: к навеске 10 г воздушно-сухой почвы в конической колбе на 100 мл добавить 25 мл о-ксилола и закрыть пробкой. Колбу поместить на водяную баню ($t = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$) и выдержать в течение 30 мин, после чего перемешать на аппарате для встряхивания 30 мин (при комнатной температуре). Центрифугировать 5 мин при 3000 об./мин, экстракт слить в чистый стакан на 50 мл и ввести в хроматограф 2 мкл раствора.

Используя предложенную методику, можно отслеживать концентрации ГХБ в почве в 6 раз ниже уровня ПДК. Метрологическая характеристика метода представлена в табл. 6.

Список литературы

1. Мельников, Н.Н. Пестициды. Химия, технология и применение / Н.Н. Мельников. – М. : Химия, 1987. – 712 с.
2. Гексахлорбензол [Электронный ресурс] // XuMuK.ru : сайт о химии. – Режим доступа : <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/947.html>.
3. Стойкие органические загрязнители [Электронный ресурс] : обзор ситуации в Украине / сост. О. Цыгулева, И. Корсунская // Результаты Международного проекта по ликвидации СОЗ, полученные в странах Восточной Европы, Кавказа и Центральной Азии / Центр «Эко-Согласие». – Режим доступа : <http://www.ecoaccord.org/pop/ipep/ukr-review.htm#3>.

4. Гигиенические нормативы содержания пестицидов в объектах окружающей среды : ГН 1.2.1323–03 : утв. Глав. гос. санитар. врачом Рос. Федерации Г.Г. Онищенко 02.05.03 : введ. в действие с 25.06.03. – М : Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2003. – 79 с.

5. Хроматограф «Кристаллюкс-400М» : руководство по эксплуатации : МКУБ. 415338.001РЭ. – Йошкар-Ола, 2002. – 58 с.

Detection of Residual Quantities of Benzene Hexachloride in Soil by Gas Liquid Chromatography Technique

O.A. Dubrovina, D.N. Muratov, Yu.A. Strekolnikov, B.A. Sotnikov

*Department of Chemistry, Yelets State University named after I.A. Bunin;
chimic55@yandex.ru*

Key words and phrases: acetone; benzene hexachloride; benzol; extracting; extraction degree; gas liquid chromatography; hexane; o-xylol.

Abstract: The paper presents the results of extracting of soil samples to detect the residual quantities of benzene hexachloride with different organic solvents. The effective extracting gent with high degree of extraction is selected. The extraction technique and chromatography analysis are proposed.

Bestimmung der Restmenge von Hexachlorbenzol im Boden durch die Methode der gasflüssigen Chromatographie

Zusammenfassung: Es sind die Resultate des Extrahierens der Bodenproben für die Bestimmung der Restmenge von Hexachlorbenzol mit Hilfe von verschiedenen organischen Lösungsmitteln dargelegt. Es ist das effektive Extraktionsmittel mit dem hohen Extraktionsgrad gewählt. Es ist die Methodik der Extraktion vorgeschlagen.

Définition des quantités restantes d'hexachlorbenzol dans le sol par la méthode de la chromatographie gazeuse-liquide

Résumé: Sont présentés les résultats de l'extraction des essais du sol sur le contenu des quantités restantes d'hexachlorbenzol par de différents dissolvants organiques. Est présenté un dissolvant efficace avec un grand degré d'extraction. Est proposée une méthode d'extraction et d'analyse chromatographique.

Авторы: *Дубровина Ольга Алексеевна* – соискатель кафедры химии; *Муратов Денис Николаевич* – соискатель кафедры химии; *Стекольников Юрий Александрович* – кандидат химических наук, профессор, заведующий кафедрой химии; *Сотников Борис Александрович* – кандидат технических наук, доцент кафедры химии, ГОУ ВПО «Елецкий Государственный Университет им. И.А. Бунина».

Рецензент: *Килимник Александр Борисович* – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой «Химия», ГОУ ВПО «ТГТУ».