

22. Савченко А.П. Ресурсы утиных (Anatidae) юга Приенисейской Сибири и проблемы их рационального использования // Вестн. КГУ. – 2003. – № 5. – С. 8–22.
23. Савченко А.П., Емельянов В.И. Водно-болотные угодья Средней Сибири и их оценка // Территориальное размещение и экология птиц юга Средней Сибири. – Красноярск, 1991. – С. 5–18.
24. Водно-болотные угодья юга Приенисейской Сибири и проблемы их сохранения /А.П. Савченко, В.И. Емельянов, А.В. Долиденок [и др.] // Вестн. ХГУ им. Н.Ф. Катанова. Сер. Биология. Медицина. Химия. – 1997. – Вып. 4. – С. 67–68.
25. Савченко А.П., Карпова Н.В. К изучению территориальных связей куликов (Charadrii) юга Средней Сибири // Вестн. КГУ. – 2004. – № 7. – С. 12–27.
26. Савченко А.П., Карпова Н.В. Редкие и малочисленные ржанкообразные (Charadriiformes) Хакасии (предложения для включения в Красную книгу Республики Хакасия) // Вестн. ХГУ им. Н.Ф. Катанова. Сер. Биология. Медицина. Химия. – 1997. – Вып. 4. – С. 23–35.
27. Степанян Л.С. Конспект орнитологической фауны России и сопредельных территорий (в границах СССР как исторической области). – М.: Академкнига, 2003. – 808 с.
28. Сушкин П.П. Список и распределение птиц русского Алтая и прилежащих частей северо-западной Монголии. – М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1938. – Т. 1. – 316 с.

УДК 54.062

Л.А. Соболевская

ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРОФАЗНЫХ МЕТОДИК ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ХЛОРБЕНЗОЛА В ПРОБАХ ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

В статье предложен способ оптимизации существующих методик определения массовых концентраций хлорбензола в питьевых, природных и сточных водах методом газовой хроматографии. Рассмотрены преимущества и недостатки существующих методик газохроматографического определения хлорбензола и направления их совершенствования. Представлены результаты практических исследований.

Ключевые слова: хлорбензол, сточные воды, метод газовой хроматографии, градуировочные растворы, термостатирование.

L.A. Sobolevskaya

OPTIMIZATION OF THE VAPOUR-PHASE METHODS TO DETERMINE THE CHLORBENZENE MASS CONCENTRATION IN THE TESTS OF NATURAL AND SEWAGE WATER BY THE GAS-CHROMATOGRAPHIC METHOD

The way of optimization of the existing methods to determine the chlorbenzene mass concentration in drinking, natural and sewage water by the gas-chromatographic method is offered in the article. The advantages and disadvantages of the existing methods of the chlorbenzene gas-chromatographic definition and their improvement directions are considered. The results of practical research are presented.

Key words: chlorbenzene, sewage water, gas-chromatographic method, calibrating solutions, temperature control.

Введение. Проблема оценки загрязнения природной среды региона приобретает особую важность при наличии в нем промышленных предприятий, способных причинить вред как в результате различных аварийных ситуаций, так и в штатном режиме работы. Вода большинства водоемов на территории России по многим показателям не отвечает нормативным требованиям, предъявляемым к качеству воды, используемой для нужд питьевого водоснабжения и рыбного хозяйства. Этот фактор определяет важность мониторинга загрязнения природных водных объектов [1].

В промышленных сточных водах могут присутствовать тяжелые металлы, фенолы, формальдегид, органические растворители (ксилол, бензол, хлорбензол толуол) и так называемые особо токсичные соединения [2]. Последняя разновидность вызывает мутагенные (генетические), тератогенные и канцерогенные (раковые новообразования) изменения.

Хлордериваты бензола (хлорбензол, дихлорбензол, трихлорбензол) применяются в различных отраслях органического синтеза в качестве полупродуктов и растворителей. Как исходное сырье используются в синтезе красителей, взрывчатых веществ, ядохимикатов, лекарственных препаратов, в производстве полисульфонопластмассы с высокой устойчивостью к внешним воздействиям. Широко применяются как растворители в производстве перхлорвиниловой смолы, нитроцеллюлозы. Обладают в основном однотипным характером действия, вызывая изменения в функциональном состоянии нервной системы, в составе периферической крови (нерезкая лейкопения, относительный лимфоцитоз, умеренная тромбоцитопения), поражение печени (гепатит). Степень токсичности соединений нарастает с увеличением атомов галогена в ядре. При воздействии в концентрациях 60–600 мг/м³ у работающих отмечаются акроспастические реакции в виде акропарестезии, судорожных сокращений мышц пальцев рук, гиперстезии кистей, побеления одного или нескольких пальцев рук и ног, а также проявления вегетососудистой дистонии.

Широкое распространение данной группы химических веществ и негативное воздействие на организм человека делают особо актуальной задачу их эффективного контроля в природных и сточных водах.

В настоящее время лаборатории в своей повседневной работе сталкиваются с ситуацией, когда методики для газохроматографического анализа загрязняющих компонентов в питьевых, природных и сточных водах малоэффективны и часто не актуальны. Но жизнь не стоит на месте, предлагаются более современное техническое оснащение, современная посуда и новые всевозможные приспособления. Синтезируются и исследуются новые химические вещества с качественно новыми свойствами. Современный химик может и должен пользоваться возможностями, которые предлагает ему время.

Цель исследований. Раскрыть новые возможности для проведения анализа хлорбензола в природных и сточных водах, показать легкость и быстроту выполнения предлагаемого варианта определения, его эффективность и безопасность для здоровья человека. Предложенные изменения позволят определять содержание хлорбензола в диапазоне 0,0003–0,02 мг/дм³, что согласуется с современными требованиями норматива качества воды и водных объектов рыбохозяйственного назначения от 18.01.10. № 20 (ПДК хлорбензола составляет 0,001 мг/дм³) [3].

Методика и результаты исследований. Определение массовой концентрации хлорбензола в природных и сточных водах выполняется в соответствии с методиками РД 52.24.482-2012, ПНД Ф 14.1:2.220-06, МУК 4.1.1205-03 [4, 5, 6]. Недостатками этих методик является следующее.

1. РД 52.24.482-2012. – использование токсичного и легко летучего растворителя (изопропиловый спирт или ацетон) для приготовления аттестованных смесей АС2-ЛХУ и АС3-ЛХУ. На легко летучем растворителе основные растворы сложно сохранить и придется постоянно готовить их из ГСО, что неудобно в условиях значительного потока проб воды.

Этап концентрирования пробы отгонкой на практике приводит к потере исследуемого вещества, так как в установке для отгонки применяются фторопластовые трубы, на внутренней поверхности которых проходит сорбция отгоняемого компонента.

Натрия сульфат, используемый для высыпивания, при попадании в водную среду «цементируется» и размешать его трудно, требуется активное встряхивание, которое в свою очередь тоже приводит к потере исследуемого вещества.

2. Методика ПНД Ф 14.1:2.220-06 использует для экстракции токсичный экстрагент – гексан. В лабораторных условиях зачастую при длительном хранении гексан содержит массу мешающих анализу примесей. Дополнительная перегонка гексана отнимает время оператора и вносит свой вклад во вредные условия работы лаборатории. Выполняя анализ хлорбензола экстракционным методом, трудно добиться повторяемости результатов параллельных проб.

3. Методика МУК 4.1.1205-03. В ней проводится концентрирование исследуемого соединения на сорбенте, что малоэффективно и дает потерю во времени. Для выполнения методики требуется дополнительное специальное оснащение хроматографа для ввода проб.

Однако можно предложить некоторые изменения к существующим методикам, которые позволят сделать анализ более быстрым и удобным, а также расширить диапазон определения концентрации хлорбензола.

Предложенные изменения касаются непосредственно приготовления градуировочных растворов, выполнения измерений и выбора технического оснащения и посуды, а также параметров программы газового хроматографа. И не затрагивают таких пунктов методик, как «Требования к показателям точности измерений», «Отбор и хранение проб», «Обработка результатов измерений».

1) *Приготовление основного раствора и градуировочных образцов.* Целесообразно основной раствор хлорбензола готовить по объему из ГСО в виде раствора этиленгликоля с концентрацией 5·10³ мг/дм³. Срок хранения основного раствора 2 мес. при температуре от -2 до -10° С. Замена легко летучих и высокотоксичных растворителей (изопропиловый спирт или ацетон) на более вязкий этиленгликоль, который хоро-

что удерживает исследуемые вещества и индифферентен к компонентам смесей, позволит повысить точность определения и дольше хранить основной раствор.

Промежуточный раствор концентрацией 1,0 мг/дм³ готовят из основного раствора разведением в колбе на 100 см³ с использованием дистиллированной кипяченой воды. Промежуточный раствор можно хранить 2 сут. Градуировочные образцы готовят с использованием дистиллированной кипяченой воды (табл. 1).

Таблица 1
Приготовление градуировочных образцов

Номер образца	Концентрация промежуточного раствора, мг/дм ³	V_1 , см ³ промежуточного раствора	V_2 , см ³ воды	Концентрация градуировочного образца, мг/дм ³
1	1,0	0,16	250,0	0,00064
2	1,0	0,28	250,0	0,0011
3	1,0	0,7	250,0	0,0028
4	1,0	1,4	250,0	0,0056
5	1,0	3,45	250,0	0,0138

Удобно делать разведение в мерных колбах на 250 см³. Используя микрошприцы для приготовления основного и промежуточного раствора, можно ускорить процесс приготовления, что важно, учитывая летучесть и токсичность хлорбензола. Удобнее брать ГСО по объему микрошприцем 45 мкл и разводить в мерной колбе на 10 см³.

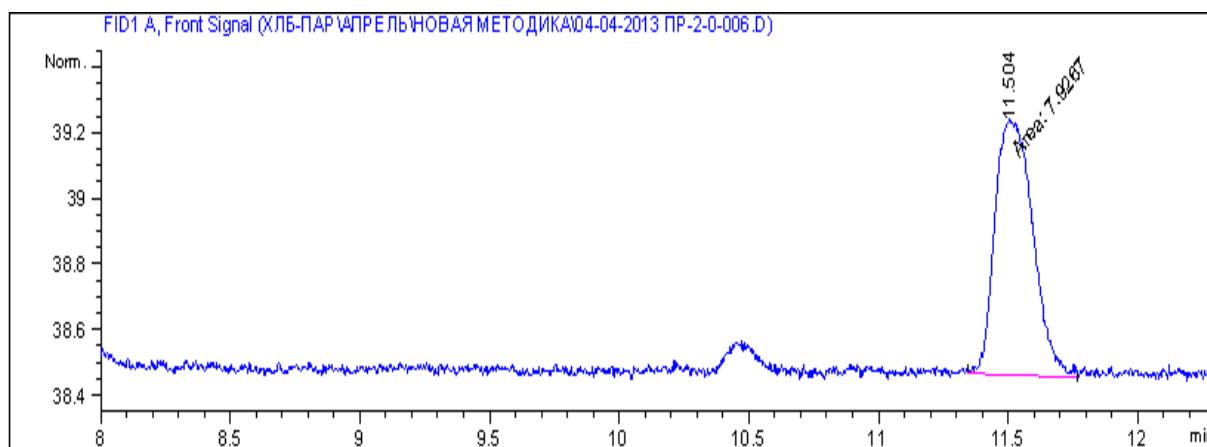
2) Установление градуировочной характеристики. 10 мл градуировочной смеси помещают в флакон с 3 г прокаленного при 400°C натрия хлорида, герметично укупоривают, сразу перемешивают и термостатируют при 80°C в течение 30 мин. Затем подогретым парофазным шприцом отбирают 1 см³ газовой фазы (0,5 см от поверхности раствора) и вводят в испаритель хроматографа.

Замена газа-носителя. Можно использовать азот вместо гелия. На азоте при использовании вышеописанных условий достигаются приемлемые результаты точности и повторяемости.

Определение методом равновесной паровой фазы предпочтительнее перед методом экстракции с гексаном. Парофазный метод более безопасен для здоровья людей, более быстрый и менее затратный, не требует дополнительного концентрирования образцов. Исследуемые концентрации хорошо определяются без дополнительной перегонки (концентрирования). Лучше использовать предложенные параметры метода определения на приборе Маэстро фирмы Agilent Technologies.

Технические параметры метода: ГХ МАЭСТРО 7820A, газ-носитель азот, колонка Nucol, детектор FID. Деление потока 2:1; INJ - 200°C; скорость потока газа через колонку 1,5 мл/мин; температурный режим колонки 80°C, время метода 12,5 мин. Время удерживания хлорбензола 11,528 мин.

На капиллярной колонке для анализа во всем диапазоне используют одну градуировочную шкалу, полученную с помощью растворов №1–5. Пример типичной хроматограммы представлен на рисунке, характеристика исследуемого компонента дана в табл. 2.



Типовая хроматограмма паровой фазы, содержащей хлорбензол. Injection Date 04.04.2013; 12:27:54; Пр-2 (концентрация 0,006 мг/дм³)

Таблица 2

Характеристика исследуемого компонента

Пик (номер)	Время удерживания, мин	Площадь пика, Hz×с	Концентрация, мг/дм ³	Компонент
2	11,524	7,9267	0,00586	Хлорбензол

Концентрацию вещества в воде (мг/дм³) определяют по соответствующим градуировочным характеристикам. Для более точного определения самых низких концентраций необходимо использовать холостую пробу, чтобы исключить влияние условий лаборатории. Обработка результатов серии параллельных проб в диапазоне концентраций 0,0003–0,02 мг/дм³ показала высокую достоверность предложенных модификаций стандартных методик (табл. 3).

Таблица 3

Величины стандартного среднеквадратического отклонения повторяемости для компонента хлорбензол

Методика и диапазон концентраций	Определяемая концентрация, мг/дм ³	СКО, %
Испытуемый вариант в диапазоне концентраций от 0,0003 до 0,02 мг/дм ³	0,001	2,9818
	0,006	2,4489
	0,01	3,1725

Заключение. В исследованиях предложена методика выполнения измерений массовой концентрации хлорбензола в пробах питьевых, природных и сточных вод газохроматографическим методом (парофазный анализ) с учетом современных требований к контролю качества природной воды. Повысить точность, быстроту и безопасность анализа можно путем использования метода равновесной паровой фазы, этиленгликоля для приготовления основного раствора и газа-носителя азота (вместо гелия), приборов Маэстро фирмы Agilent Technologies с соответствующим подбором технических параметров. Соблюдение приведенных в статье рекомендаций позволит определять концентрации хлорбензола в воде ниже ПДК.

Литература

1. Другов Ю.С., Зенкевич И.Г., Родин А.А. Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, воды, почвы и биосред: практ. руководство. – М.: БИНОМ, 2009. – 52 с.
2. Кондратьева Л.М. Факторы формирования качества воды на Нижнем Амуре. – Владивосток: Дальнаука, 2008. – 217 с.
3. Приказ Федерального агентства по рыболовству от 18 января 2010 г. № 20 г."Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения" [Электронный ресурс] // URL: <http://docs.cntd.ru/document/902199367> (05.11.2014).
4. РД 52.24.482-2012. Массовая концентрация летучих хлорзамещенных углеводородов в водах. Методика измерений газохроматографическим методом с использованием анализа равновесного пара // Техэксперт. Электронный фонд правовой и нормативно-технической документации [Электронный ресурс] // URL:<http://docs.cntd.ru/document/1200095292> (12.11.2013).
5. ПНД Ф 14.1:2.220-06. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений содержания хлорбензола в природных и сточных водах методом газовой хроматографии [Электронный ресурс] // URL: <http://qlaster.ru/goods/card/210179654/enterprise/73421> (12.11.2013).
6. МУК 4.1.1205-03. Сборник методических указаний Газохроматографическое определение бензола, трихлорэтилена, толуола, тетрахлорэтилена, хлорбензола, этилбензола, м-, п-ксилолов, о-ксилола, стирола, изопропилбензола, о-хлортолуола и нафталина в воде /Минздрав России [Электронный ресурс] // URL: http://www.tehlit.ru/1lib_norma_doc/44/44441 (12.11.2013).