АНАЛІТЫЧНАЯ ХІМІЯ

УДК 542.61

С. М. ЛЕЩЕВ[1], В. В. АНТОНЧИК[1], Е. Б. ОКАЕВ[2], С. Ф. ФУРС[3]

ЭКСТРАКЦИЯ ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ ПЕСТИЦИДОВ РАЗЛИЧНЫХ КЛАССОВ ПОЛЯРНЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

[1]Белорусский государственный университет
[2]Белорусский государственный педагогический университет им. Максима Танка
[3]Белорусская медицинская академия последипломного образования

(Поступила в редакцию 27.05.2014)

Хлорорганические пестициды (ХОП) являются одними из наиболее опасных загрязнителей окружающей среды. Распространенность этих веществ в окружающей среде требует их постоянного мониторинга, поэтому разрабатываемые методы должны быть достаточно просты и надежны.

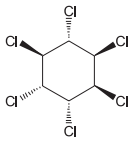
Экстракция полярными органическими растворителями в силу своих хорошо известных достоинств является перспективным методом выделения, разделения и концентрирования гидрофобных органических веществ, в том числе ХОП [1, 2]. Очевидно, что получение количественных характеристик экстракции ХОП может быть эффективно использовано для их селективного или группового извлечения в процессе пробоподготовки содержащих ХОП объектов. Кроме того, величины констант распределения наряду с временами удерживания пиков могут служить важным дополнительным инструментом идентификации ХОП в сложных по составу объектах [3, 4]. Вместе с тем экстракция ХОП изучена недостаточно [3]. Так, отсутствуют данные по экстракции ряда ХОП, в том числе содержащих атомы кислорода и серы в молекулах.

Цель настоящей работы – определить величины констант распределения некоторых наиболее важных представителей ХОП, содержание которых нормируется в объектах окружающей среды, в экстракционных системах типа *н*-гексан – полярные органические растворители (ацетонитрил, ДМФА, ДМСО, этиленгликоль) и ионная жидкость (ацетат N-метилбутилимидазолия). На основе полученных данных выяснить возможности экстракционного концентрирования, извлечения и разделения ХОП с целью разработки способов пробоподготовки различных по природе и составу объектов окружающей среды, таких как подземная вода, донные отложения, при их дальнейшем газохроматографическом анализе.

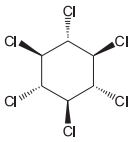
Материалы и методы. В системах *н*-гексан – полярный органический растворитель или ионная жидкость определены константы распределения 24 хлорорганических пестицидов, входящих в первоочередной список стойких органических загрязнителей (СОЗ) [5, 6], суррогатов[1] (2,4,5,6-тетрахлоро-*м*-ксилол, дибутил хлорендат) и внутреннего стандарта[2] (декахлорбифенил).

[1] Суррогаты – вещества исскуственного происхождения, близкие по свойствам определяемым контаминантам, добавляемые в анализируемый объект перед началом пробоподготовки, для оценки степени извлечения целевых компонентов.

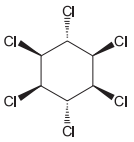
[2] Внутренний стандарт – вещество синтетического происхождения с известной концентрацией, добавляемое в образец после пробоподготовки и используемое для расчета концентрации анализируемых веществ.



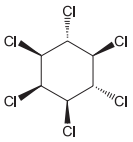
α-ГХЦГ



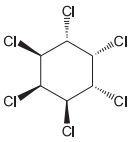
β-ГХЦГ



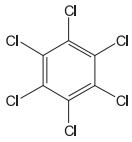
γ-ГХЦГ



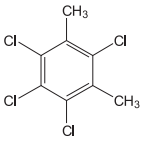
δ-ГХЦГ



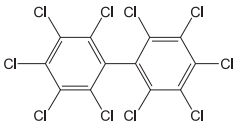
ε-ГХЦГ



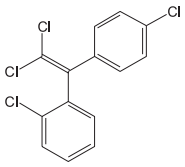
гексахлорбензол



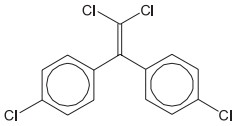
2,4,5,6-тетрахлоро-*м*-ксилол



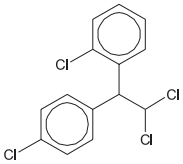
декахлорбифенил



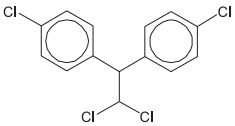
2,4’-ДДЕ



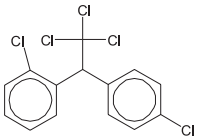
4,4’-ДДЕ



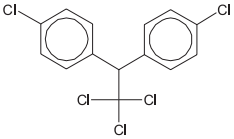
2,4’-ДДД



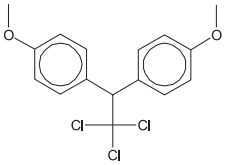
4,4’-ДДД



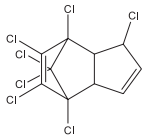
2,4’-ДДТ



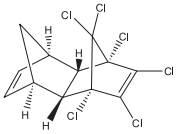
4,4’-ДДТ



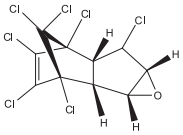
метоксихлор



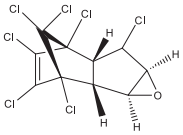
гептахлор



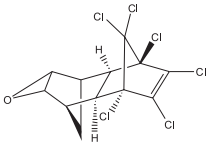
алдрин



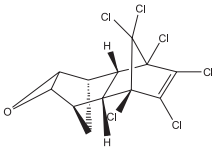
транс-гептахлор эпоксид



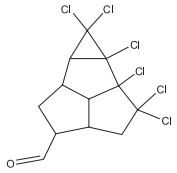
цис-гептахлор эпоксид



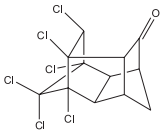
диэлдрин



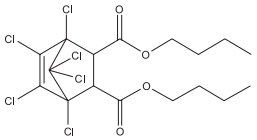
эндрин



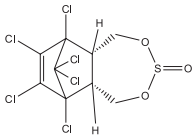
эндрин альдегид



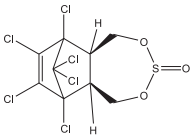
эндрин кетон



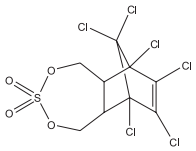
дибутил хлорендат



эндосульфан I

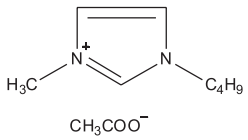


эндосульфан II



эндосульфан сульфат

В качестве полярной фазы использовали диметилформамид (ДМФА), ацетонитрил (АН), диметилсульфоксид (ДМСО), этиленгликоль (ЭГ) марки «ч.» и ионную жидкость (ИЖ) – ацетат N-метилбутилимидазолия ($ButMetIm^+Ac^-$) [7].



ацетат N-метилбутилимидазолия

В качестве объекта исследования использовали многокомпонентный стандартный раствор ХОП в *н*-гексане (производитель Dr. Ehrenstorfer, Германия). Выбор данного ряда ХОП обусловлен тем, что они являются одними из самых распространенных среди СОЗ и наиболее опасных для здоровья и окружающей среды, контроль за которыми обязателен в соответствии со Стокгольмской конвенцией, подписанной Республикой Беларусь в феврале 2004 г. [6].

Суррогаты (2,4,5,6-тетрахлоро-*м*-ксилол, дибутил хлорендат) использовали в процессе пробоподготовки объектов окружающей среды для контроля качества эксперимента по методу внутреннего стандарта (декахлорбифенил) на газовом хроматографе HP6890 с высокочувствительным и селективным детектором электронного захвата и капиллярной колонкой HP-5ms ((5%-фенил)-метилполисилоксан, 30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм).

Величины констант распределения индивидуальных веществ P в изученных системах рассчитывали исходя из площадей пиков на исходной хроматограмме ($S_{исх}$) (рис. 1) и хроматограмме равновесного гексанового раствора ($S_{орг}$):

$$P = \frac{S_{орг}}{S_{исх} - S_{орг}} \cdot \frac{V_{пол}}{V_{орг}},$$

где $V_{пол}$, $V_{орг}$ – объемы полярной и гексановой фаз соответственно.

Расчет величины P вели по убыли вещества из *н*-гексана (рис. 2), а соотношения объемов фаз выбирали таким образом, чтобы из гексановой фазы в полярную переходило не менее половины распределяемого вещества. Поскольку константы распределения некоторых ХОП в системе *н*-гексан – ЭГ превышали 100, определение величины P по убыли концентрации вещества в *н*-гексане не представлялось возможным. Поэтому применяли реэкстрацию ХОП *н*-гексаном при соотношении объемов фаз ЭГ – *н*-гексан 10 : 1 соответственно с расчетом концентрации ХОП в полярной фазе.

Для экстракционных систем на основе ДМФА и АН при расчете величины P учитывали эффект взаимной растворимости компонентов фаз [1, 2, 8]. Время достижения экстракционного равновесия для ДМФА, АН и ДМСО составляло 2–3 мин, для более вязких жидкостей ЭГ и ионной жидкости – 10–15 мин.

Величины констант распределения наиболее гидрофобных ХОП ($P > 10^4$) в системах *н*-гексан – вода оценивали исходя из литературных величин растворимостей анализируемых веществ в *н*-гексане и воде [2].

Степень однократной экстракции R (степень извлечения) рассчитывали как отношение количества экстрагированного полярной фазой вещества к общему (начальному) количеству этого вещества [1, 8]:

$$R = \frac{c_{пол} V_{пол}}{c_{пол} V_{пол} + c_{орг} V_{орг}} = \frac{1}{1 + P\dfrac{V_{орг}}{V_{пол}}}.$$

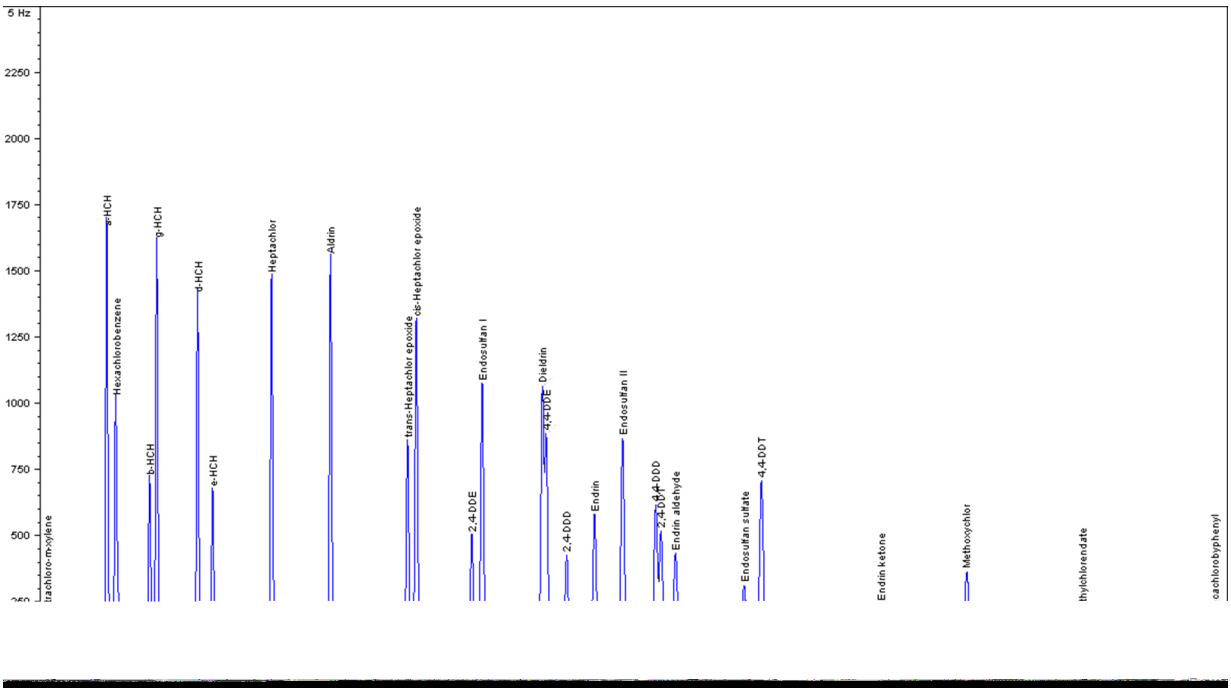


Рис 1. Хроматограмма стандартного раствора ХОП в *н*-гексане

Константы распределения ХОП в системах *н*-гексан – полярный органический растворитель или ионная жидкость

Вещество	Растворители					
	Вода	ДМФА	ДМСО	АН	ЭГ	$ButMetIm^+Ac^-$
I_{CH_2}	0,63	0,12	0,22	0,13	0,30	0,30
α-ГХЦГ	3,2E+03	0,033	0,036	0,12	1,4	0,57
β- ГХЦГ	1,0E+03	0,012	0,017	0,035	0,25	0,15
γ- ГХЦГ	2,5E+03	0,021	0,022	0,078	0,81	0,38
δ- ГХЦГ	1,3E+03	0,015	0,019	0,067	0,50	0,18
ε- ГХЦГ	1,1E+03	0,013	0,018	0,042	0,33	0,16
2,4'-ДДТ		0,11	0,33	0,78	42	3,2
4,4'-ДДТ		0,060	0,15	0,58	38	2,8
2,4'-ДДД		0,052	0,11	0,40	8,0	1,6
4,4'-ДДД		0,036	0,057	0,20	7,1	1,2
2,4'-ДДЕ		0,16	0,40	0,86	80	5,3
4,4'-ДДЕ		0,20	0,56	1,2	160	6,2
Метоксихлор	6,3E+05*	0,023	0,050	0,20	18	0,93
Гексахлорбензол	8,0E+05*	1,1	4,3	4,2	180	16
2,4,5,6-тетрахлоро-*м*-ксилол	3,5E+05*	2,6	6,7	5,9	320	28
Декахлорбифенил		2,8	11	15	710	41
Гептахлор	3,0E+05*	0,27	0,55	1,0	140	5,2
Алдрин	5,0E+05*	0,62	1,6	2,2	270	9,1
Транс-гептахлор эпоксид	7,9E+04*	0,15	0,44	0,51	33	3,2
Цис-гептахлор эпоксид	7,9E+04*	0,13	0,36	0,45	28	3,0
Диэлдрин	6,3E+04*	0,18	0,48	0,58	41	3,6
Эндрин	4,0E+04*	0,21	0,50	0,52	25	3,4
Эндрин альдегид	7,9E+03	0,093	0,21	0,31	3,4	0,90
Эндрин кетон	8,2E+03	0,11	0,30	0,50	4,6	1,2
Дибутил хлорендат		0,38	4,1	1,7	220	8,5
Эндосульфан I	6,3E+04*	0,20	0,66	0,72	76	3,8
Эндосульфан II	1,0E+04*	0,11	0,17	0,29	7,7	0,60
Эндосульфан сульфат	5,0E+03	0,020	0,025	0,14	1,5	0,35

П р и м е ч а н и е. Получены расчетным путем из данных по растворимости веществ в *н*-гексане и воде [2].

телями за счет эффекта π-комплексообразования [9]. Очевидно, что сольватационные взаимодействия ДМФА и ДМСО с ХОП носят специфический характер. Видно, что ДМФА является самым эффективным растворителем для группового извлечения ХОП в силу низкой величины I_{CH_2}. ДМСО, наряду с достаточно высокой эффективностью извлечения ХОП, превосходит ДМФА по дифференциации величин *P* ХОП (см. изомеры ГХЦГ и наиболее плохо экстрагируемые полярной фазой ХОП).

За ДМФА и ДМСО по величинам *P* с существенным отрывом следует АН. Это обусловлено тем, что АН – полярный апротонный растворитель, склонный преимущественно к слабым неспецифическим электростатическим взаимодействиям с молекулами изученных веществ. Для него степень извлечения изученных веществ может варьироваться от 6 до 97 % за одну ступень экстракции при равном соотношении объемов фаз. Однако АН исключительно удобно использовать в практике пробоподготовки из-за возможности его упаривания. Это открывает возможность эффективного группового извлечения ХОП в режиме многократной экстракции с регенерацией растворителя и упрощением процесса извлечения. Вместе с тем АН достаточно

хорошо извлекает изученные аналиты, однако по эффективности экстракции ХОП и дифференцирующему действию на величины P ХОП он существенно уступает ДМСО и ДМФА.

ЭГ – наименее эффективный растворитель для группового извлечения ХОП из-за достаточно высокой величины I_{CH_2}, но при этом пригоден для селективного извлечения только изомеров ГХЦГ. Интересно, что по характеру изменения P и дифференцирующему действию на экстракцию ХОП, ЭГ напоминает воду и спирты [1, 8].

ИЖ, являясь «изоструктурной» ЭГ (см. величины I_{CH_2}), существенно превосходит его по эффективности экстракции ХОП, хотя и заметно уступает менее «структурированным» ДМСО и ДМФА. В данном случае, очевидно, имеют место специфические сольватационные взаимодействия между катионом соли и π-электронными системами ХОП. Для алифатических ХОП существенную роль играет эффект взаимодействия «кислых» протонов ХОП с анионами соли. Достоинством ИЖ как экстрагента в данном случае служит ее нелетучесть и очень малая растворимость в алифатических углеводородах, недостатком – большая стоимость, достаточно высокая вязкость и, как следствие, достаточно большое время установления равновесия при экстракции. Установлено, что ИЖ менее эффективна для группового извлечения ХОП, чем ДМФА и ДМСО, однако является селективной для извлечения изомеров ГХЦГ, эндосульфана II и эндосульфана сульфата. Очевидно, что ИЖ легко могут быть заменены изученными полярными растворителями, поскольку они, как оказалось, практически идентичны по свойствам.

Рассмотрим влияние природы экстрагируемых соединений на экстракцию. Наиболее низкие величины констант распределения наблюдаются у изомеров ГХЦГ, что обусловлено значительной С–Н-кислотностью указанных веществ и большим количеством С–Н-групп в их молекулах. Наименьшие величины констант распределения во всех экстракционных системах характерны для β-изомера. Это связано со строением молекулы: все атомы хлора по отношению к атомам углерода находятся в экваториальном, энергетически выгодном положении [5], т. е. протоны более стерически доступны для сольватации экстрагентами.

В молекулах гексахлорбензола, 2,4,5,6-тетрахлоро-*м*-ксилола и декахлорбифенила отсутствуют положительно заряженные атомы водорода. Следствием этого являются существенный рост их констант распределения и уменьшение степени извлечения полярной фазой (от 0,14 до 48 % для ЭГ и ДМФА соответственно) за одну ступень экстракции при равном соотношении объемов фаз по сравнению с веществами, обладающими С–Н-кислотностью. В данном случае следует учитывать и степень сопряжения атомов хлора с бензольными кольцами, и их взаимное влияние в молекулах экстрагируемых веществ, что ослабляет их сольватацию.

Для ДДТ и его метаболитов лучшая экстрагируемость наблюдается у изомеров ДДД, худшая – у ДДЕ, что обусловлено в первую очередь различной С–Н-кислотностью молекул ХОП. При переходе от ДДТ к метоксихлору (диметокси-ДТ) величины констант во всех системах уменьшаются в среднем в 2–3 раза. Это связано с тем, что электронодонорные метоксигруппы, обладающие +М-эффектом, увеличивают электронную плотность бензольных колец и способствуют π-комплексообразованию с растворителями, в то время как атомы хлора, обладающие заметным –I-эффектом, понижают электронную плотность в бензольном кольце ДДТ.

Рассмотрим неароматические кислородсодержащие ХОП. Очевидно, что появление атома кислорода, несущего отрицательный заряд и имеющего неподеленную электронную пару, приводит к усилению полярности веществ и сольватации молекул полярными растворителями (гептахлор – гептахлор эпоксид, алдрин – диэлдрин, эндрин – эндрин альдегид).

Интересно, что при переходе от эндосульфана I к эндосульфану II наблюдается падение констант распределения во всех изученных системах в 2–10 раз. Это связано с пространственным расположением атомов в молекулах: молекула эндосульфана II более «вытянута» и ее дипольный момент, очевидно, более высокий, чем в молекуле эндосульфана I, поэтому эндосульфан II лучше сольватируется изученными экстрагентами. Появление дополнительного атома кислорода в молекуле эндосульфана (сульфит → сульфат) увеличивает степень извлечения на 7–30 % по сравнению с эндосульфаном II за одну ступень экстракции при равном соотношении объемов фаз.

Остановимся на практических аспектах экстракции ХОП. Общий принцип, по которому осуществляется пробоподготовка объектов окружающей среды, заключается в экстракции конта-

минантов из анализируемой матрицы органическим растворителем, последующей очистке экстракта от нецелевых компонентов, концентрировании аналитов и их газохроматографическом определении [8].

Для извлечения ХОП из анализируемой матрицы чаще всего используют *н*-гексан [3, 4]. Однако в случае высокого содержания жировой матрицы и других малополярных веществ в анализируемом объекте, в частности донных отложениях, можно воспользоваться методикой, предложенной в работе [3], которая основана на различной экстрагируемости жиров и ХОП полярной фазой (ДМФА, АН) с последующим переводом анализируемых контаминантов в *н*-гексан.

После хроматографирования гексанового экстракта, наряду с временами удерживания, можно использовать константы распределения ХОП для их дополнительной идентификации. В частности, после газохроматографического определения ХОП в пробе загрязненной подземной воды была проведена их экстракция АН при равном соотношении объемов фаз (рис. 3). На основе полученных величин констант распределения (α-ГХЦГ, γ-ГХЦГ, ГХБ, 4,4'-ДДЕ, 2,4'-ДДТ, 4,4'-ДДТ) можно сделать вывод, что данные ХОП идентифицированы правильно и однозначно присутствуют в пробе. Однако *P* предполагаемого пика эндосульфана I составляет 2,1, что в 3 раза больше определенной экспериментально величины (таблица). Следовательно, если использовать для идентификации ХОП только время удерживания, можно сделать ложно положительный результат. Поэтому при анализе сложных объектов на содержание ХОП экстракция должна быть необходимым инструментом для надежной идентификации веществ.

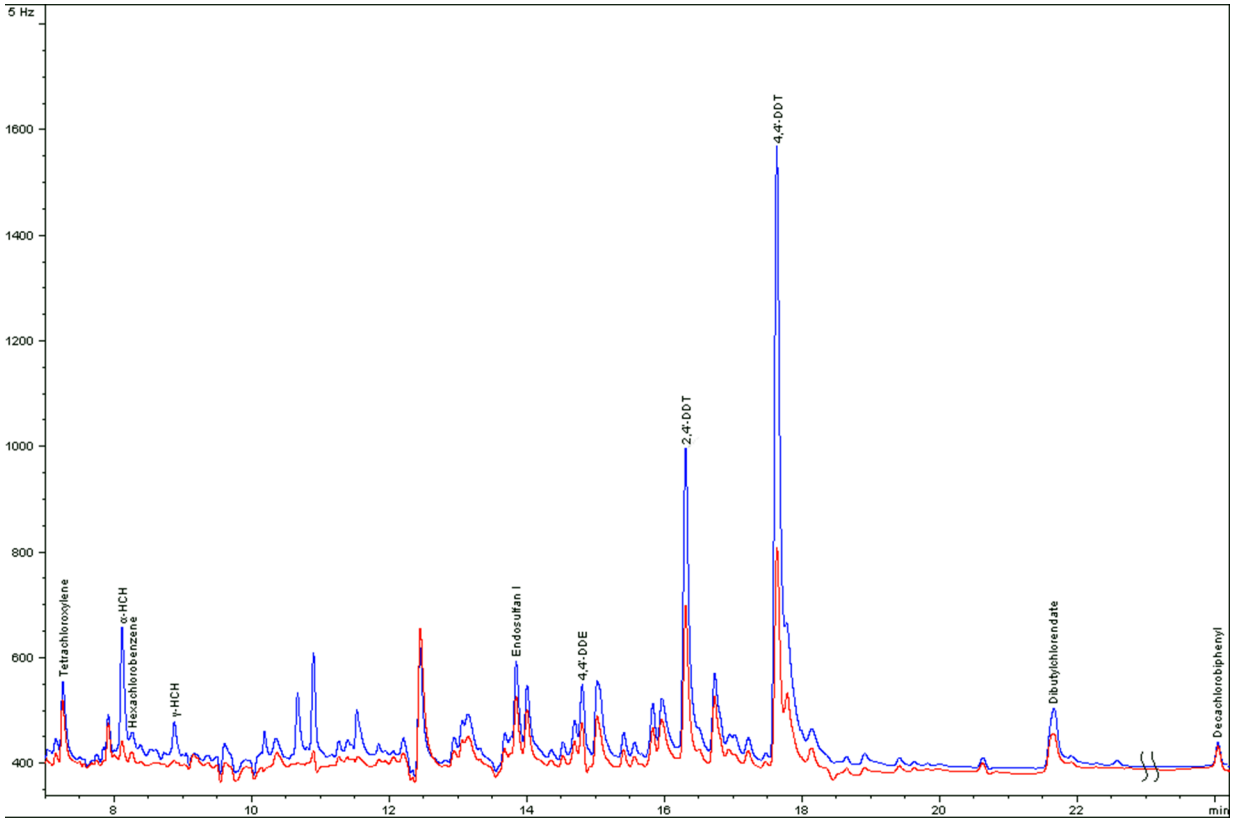


Рис. 3. Хроматограмма гексанового экстракта пробы загрязненной подземной воды до и после экстракции АН (соотношение объемов фаз 1 : 1)

Таким образом, полученные данные позволяют выбрать оптимальные условия группового и селективного извлечения ХОП, их разделения и концентрирования, а также решить проблему пробоподготовки при анализе сложных объектов, содержащих ХОП. Кроме того, величины констант распределения дают полезную информацию о сродстве ХОП к различным экстрагентам, а также наряду с временами удерживания пиков могут служить для дополнительной идентификации ХОП.

Литература

1. *Leschev S.M.* // Ion exchange and solvent extraction. 2001. Vol. 15. P. 295–330.
2. *Коренман Я.И.* // Соросов. образоват. журн. 1997. № 1. С. 40–44.
3. *Лещев С.М., Буневич Н.В., Шуляковская О.В.* // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2012. № 1. С. 47–52.
4. *Merja Lyytikäinen, Jussi V.K. Kukkonen, Michael J. Lydy* // Archives of Environmental Contamination and Toxicology. 2003. Vol. 44, N 4. P. 437–444.
5. *Майстренко В.Н., Клюев Н.А.* Эколого-аналитический мониторинг стойких органических загрязнителей. М.: БИНОМ, 2004.
6. *Павлов Н.Г., Лобанов Е.А., Лескова Т.А.* Стойкие органические загрязнители в окружающей среде Беларуси. Минск: Тесей, 2003.
7. *Earle M.J., Seddon K.R.* // Pure Appl. Chem. 2000. Vol. 72, N 7. P. 1391–1398.
8. *Лещев С.М., Новик Н.П., Синькевич А.В.* // Проблемы современной химии и технологии экстракции. 1999. Т. 1. С. 173–185.
9. *Лещев С.М., Новик Н.П., Онищук В.И., Синькевич А.В.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75, № 10. С. 1802–1807.

S.M. LESCHEV, V.V. ANTONCHYK, E.B. OKAEV, S.F. FURS

EXTRACTION OF VARIOUS CLASSES OF ORGANOCHLORINE PESTICIDES BY POLAR ORGANIC SOLVENTS

Summary

Extraction of various classes of hydrophobic organochlorine pesticides (α, β, γ, δ, ε-hexachlorocyclohexane (HCH), 2,4'-,4,4'-DDT, 2,4'-,4,4'-DDE, 2,4'-, 4,4'-DDD, methoxychlor, hexachlorobenzene, heptachlor, aldrin, *cis*-, *trans*-heptachloroepoxide, dieldrin, endrin, endrin aldehyde, endrin ketone, endosulfan I, endosulfan II, endosulfan sulfate) by polar organic solvents (DMFA, DMSO, acetonitrile, ethylene glycol) or ionic liquid (1-butyl-3-methyl imidazolium acetate) has been studied. It has been established that DMFA is the most efficient solvent for group extraction of pesticides, while ethylene glycol is the least efficient one, while having the highest selectivity for extraction of HCH isomers. In practical terms, acetonitrile is the most convenient for extraction of organochlorine pesticides. The possibility of using extraction for additional identification of pollutants and for sampling of different environmental objects in GC-analysis has been illustrated.