

УДК 541.49

А. П. Ранський, д. х. н., доц.;

О. В. Сандомирський;

В. Г. Петрук, д. т. н., проф.;

Г. Д. Петрук, к. т. н.;

І. В. Васильківський.

## РЕАГЕНТНЕ ПЕРЕРОБЛЕННЯ ТА ХРОМАТОГРАФІЧНИЙ КОНТРОЛЬ ВТОРИННИХ РОЗЧИНІВ ПЕСТИЦИДУ «ФЕНТИУРАМ»

### Вступ

В результаті накопичення значних обсягів токсичних та небезпечних для довкілля і людини відходів проблема екологічної безпеки набула особливої гостроти. Розрив між накопиченням токсичних відходів, що прогресує, і заходами їх реабілітації, іммобілізації та в подальшому утилізації і знешкодження загрожує поглибленням екологічної кризи і загостренням соціально-економічної ситуації в цілому. Економічні труднощі, відсутність відповідного технічного обладнання, прогресивних технологій, безгосподарність призводять до погіршення стану довкілля і, як результат, збільшення захворювань населення. Значна частина місць розташування, на яких зберігаються токсичні відходи, дуже небезпечна для навколишнього природного середовища внаслідок міграції токсичних компонентів шляхом інфільтрації в підземні і поверхневі води, рознесення вітром, тваринами і діяльністю людини [1].

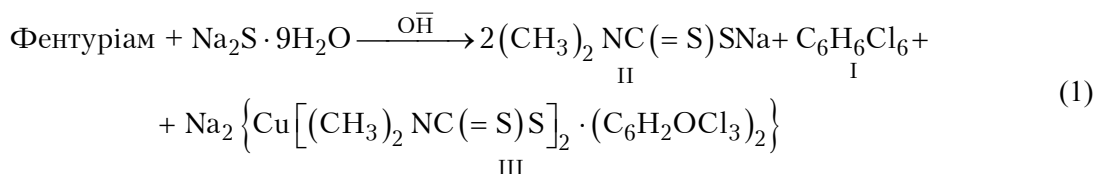
В даний час в Україні відсутня науково-обґрунтована система поводження з такими відходами, немає ефективних технологій їх перероблення.

У Законі України «Про Загальнодержавну програму поводження з токсичними відходами» відзначається, що окрему групу токсичних відходів складають непридатні до використання і заборонені до застосування хімічні засоби захисту рослин (ХЗЗР), яких нагромадилося в Україні близько 20 тис. т. Законом передбачено до 2005 року розробити науково обґрунтовану систему поводження з токсичними відходами, техніко-економічне обґрунтування базових технологій їх перероблення, а також створення і будівництво типових модульних комплексів їх перероблення, включаючи непридатні і заборонені до застосування пестицидні препарати.

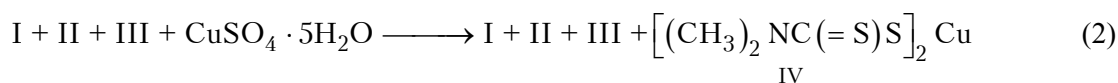
Тому вирішення проблеми знешкодження некондиційних та непридатних пестицидів в безпечні для довкілля і людини сполуки, а, по можливості, і практичного використання продуктів їх перероблення, на даному етапі розвитку Подільського регіону, як і України в цілому, є безальтернативними.

### Експериментальні дослідження

Раніше нами розроблено технологію утилізації пестициду «Тіурам» [2], що вміщує 80 мас.% діючої речовини – тетраметилтіурамдисульфіді [3]. Виділений при цьому диметилдитіокарбамат цинку був досліджений як ультроприскорювач сірчаної вулканізації еластомерів на основі поліізопрену [4]. Подальше дослідження реагентного перероблення непридатних до використання та заборонених до застосування сірковмісних пестицидних препаратів дозволило запропонувати утилізацію пестициду «Фентіурам» методом відновлювального комплексоутворення. Суть методу полягає у обробленні препаративної форми пестициду «Фентіурам» сульфідно-лужним розчином згідно до схеми

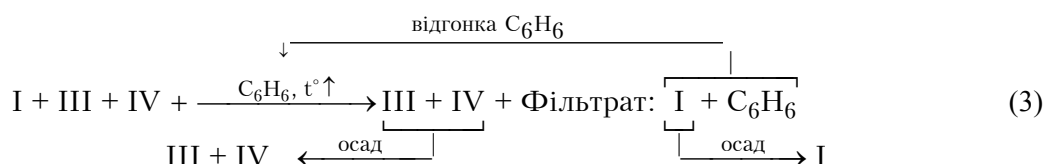


На першій стадії (1) утворюється *N, N*-диметилдитіокарбамат натрію (сполука II) та біс [*N, N*-диметилдитіокарбамато](2,4,5-трихлорфенолято)] купрат (II) натрію (сполука III), а також у суміші знаходиться інертний до означеної взаємодії  $\gamma$ -гексахлорциклогексан (ГХЦГ) — (сполука I). На другій стадії додавання стехіометричної кількості  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  дозволяє перевести сполуку II у відповідний метал-хелат IV:



При фільтруванні реакційної маси маємо суміш твердих продуктів I + III + IV, а також водний фільтрат, у якому і визначалися залишкові кількості тетраметилтіурамдисульфід (ТМТД) та ГХЦГ.

На третій стадії суху суміш твердих продуктів обробляли гарячим бензолом і відокремлювали при цьому фільтруванням мідні хелати III та IV від бензольного розчину ГХЦГ



Так, 20,0 г технічного фунгіциду «Фентіурам» (препарат був узятий на центральному складі ядохімікатів ст. Девладово обласного комунального підприємства «Дніпрооблагрохім») поміщали у реактор, забезпечений мішалкою, зворотнім холодильником та силіконовою банею для нагрівання. Потім додавали послідовно 7,70 г сульфіда натрію  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ; 50 мл 12 %-го розчину луѓу. Реакційну масу нагрівали до температури 45 °С і витримували одну годину. Сполуку II, яка при цьому утворилася, окремо не виділяли, а додавали додатково 2,80 г сульфата міді  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Реакційну масу витримували ще 30 хвилин, охолоджували, відфільтровували суміш метал-хелатів міді III, IV, а також ГХЦГ в кількості 14,92 г.

Виділення хелатів III та IV від ГХЦГ I проводили обробленням суміші гарячим бензолом. Після цього суміш III та IV складала 11,25 г, а  $\gamma$ -ГХЦГ – 3,68 г.

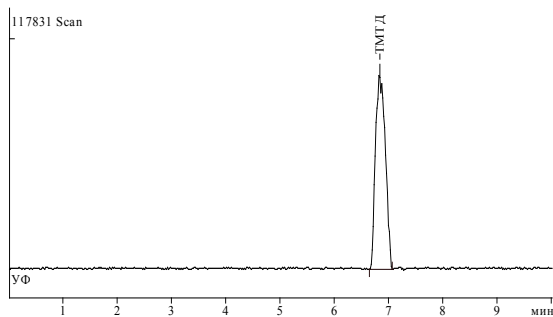


Рис. 1. Типова хроматограма градуовального розчину ТМТД

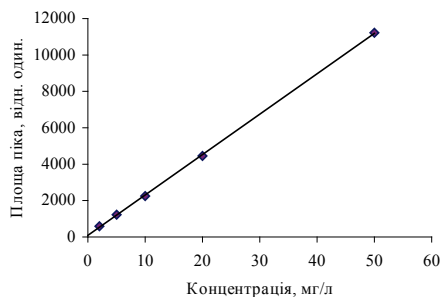


Рис. 2. Градуовальний графік визначення ТМТД

Водний фільтрат після виділення хелатів III та IV нейтралізували і аналізували на наявність залишкових кількостей ТМТД та ГХЦГ.

Хроматографічний контроль залишкових кількостей ТМТД проводили за допомогою вискоєфективної рідинної хроматографії: рідинний мікроколунковий хроматограф «Міліхром-1А» (НПО «Научприбор» м. Орел). Довжина хвилі УФ-детектора 204 нм. Стальна колонка 150 × 3,3 мм заповнена Separon SCX. Рухома фаза — метанол+вода (61 + 39, об. + об.). Витрата рухомої фази 0,2 см<sup>3</sup>/хв. Розчини зразків інжектували в кількості 10 мм<sup>3</sup>. Час утримання ТМТД у цих умовах – 6,83 хв. (рис. 1).

Для побудови градуовального графіка визначення ТМТД (рис. 2) готували серію градуовальних розчинів із концентрацією ТМТД 50,0; 20,0; 10,0; 5,0; 2,0 мг/л. Ці розчини готували розведенням стандартного зразка ТМТД (зразок складу ТМТД № 042.22-96, Фізико-хімічний інститут ім. А. В. Богатського НАН України, м. Одеса).

Хроматографічний контроль залишкових кількостей ГХЦГ проводили за допомогою капілярної газорідинної хроматографії на газовому хроматографі

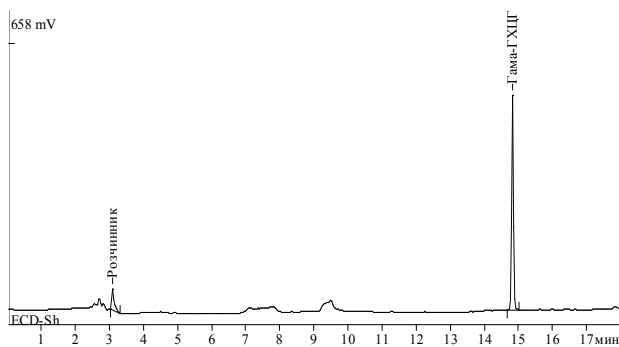


Рис. 3. Типова хроматограма градувального розчину ГХЦГ

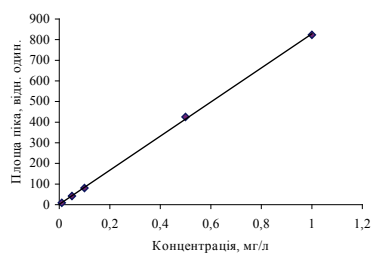


Рис. 4. Градувальний графік визначення ГХЦГ

«Мод 3700» (завод «Хроматограф», м. Москва) адаптованому під використання капілярних колонок із детектором електронного захоплення зі стандартною капілярною колонкою SE-30 завдовжки 80 м, внутрішнім діаметром 0,53 мм та товщиною 0,5 мкм. Хроматографування відбувалося в таких температурних режимах: початкова температура термостата колонки 80 °С, 2 хв. витримки з початковою температурою, а далі підйом до 250 °С із швидкістю 7 °/хв. Температура випарника 230 °С, детектора 290 °С. Проби у хроматограф вводили в об'ємі 1 мм<sup>3</sup>. Час утримання Гама-ГХЦГ у цих умовах — 17,81 хв. (рис. 3).

Для побудови градувального графіка визначення ГХЦГ (рис. 4) готували серію градувальних розчинів із концентрацією ГХЦГ 1.000, 0.500, 0.100, 0.050, 0.010 мг/л. Ці розчини готували розведенням стандартного зразка ГХЦГ (зразок складу Гама-ГХЦГ № 042.7-96, Фізико-хімічний інститут ім. А. В. Богатського НАН України, м. Одеса).

Реєстрацію аналітичного сигналу детектора, його оцифрування, запис хроматограм та їх оброблення здійснювали за допомогою ПЕОМ. Оброблення статистичних даних проводили згідно з методикою, приведеною у [6].

Визначення залишкових кількостей ТМТД та ГХЦГ проводили таким чином. Піпеткою відбирали 20 см<sup>3</sup> водного фільтрату після стадії (2) в ділильну лійку на 250 см<sup>3</sup>, додавали 80 см<sup>3</sup> дистильованої води й екстрагували гексаном порціями по 30, 30 та 30 см<sup>3</sup>. Всі порції гексанового екстракту об'єднували й обробляли тричі по 5 см<sup>3</sup> сульфатною кислотою в ділильній лійці, промивали дистильованою водою та сушили фільтруванням через шар безводного сульфату натрію в мірну колбу ємністю 100 см<sup>3</sup>, безводний сульфат натрію промивали гексаном, збираючи цей фільтрат в мірну колбу до мітки. Потім відбирали піпеткою по 25 см<sup>3</sup> осушеного фільтрату та переносили в дві грушоподібні колби ємністю 50 см<sup>3</sup>, а потім відганяли органічний розчинник за допомогою ротаційного вакуумного випарювача. До сухого залишку 1 додавали 1 см<sup>3</sup> суміші метанол+вода (61 + 39, об. + об.) та визначали залишкову кількість ТМТД. До сухого залишку 2 додавали в 1 см<sup>3</sup> гексану та визначали залишкову кількість ГХЦГ.

У вторинних розчинах залишалась невелика кількість ТМТД та ГХЦГ. На хроматограмах відсутній пік ТМТД та ГХЦГ. При цьому залишкова концентрація ТМТД не перевищує 0,2 мг/дм<sup>3</sup> (значення ГДК = 1,0 мг/л), а залишкова концентрація ГХЦГ не перевищує 0,002 мг/дм<sup>3</sup> (значення ГДК = 0,02 мг/л) [7].

### Висновки

Таким чином, визначення залишкових кількостей у вторинних водних розчинах свідчить, що відбувається повне розкладання ТМТД та ГХЦГ з надлишком сульфиду натрію в лужному середовищі. Під час утилізації пестициду «Фентіурам» утворюється *N, N*-диметилдитіокарбамат натрію, який потім повністю переходить в стійкі, не розчинні у воді метал-хелати міді (II), сполуки (III та IV), [5]. Такі вторинні водні розчини підлягають подальшій нейтралізації та додатковому знешкодженню адсорбцією на бентонітових глинах або інших природних сорбентах [8, 9].

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Сучасні екологічно чисті технології знезараження непридатних пестицидів. Монографія / Під ред. Петрука В. Г. Вінниця: УНІВЕРСУМ-Вінниця, 2003. — 254 с.

2. Пат. 20133 Україна, МКІ В 09В 3/00.
3. Химические средства защиты растений: Технические условия. — М.: Производственно-издательский комбинат, 1979. — 314 с.
4. Овчаров В. И., Ранский А. П., Ненашев Г. О. // Каучук и резина, 1996. — № 3. — С. 15—17.
5. Ранский А. П., Шибитченко Л. Н., Москаленко А. И. Синтез, свойства и применение дитиокарбаматов // Украинский государственный химико-технологический университет. Днепропетровск. 1996. — 44 с. Рус. Деп. в УкрГНТБ г. Киев, 29.05.96. № 1317-Укр-96.
6. ДСТУ ISO 8466-1-2001. Якість води. Визначення градувальної характеристики методик кількісного хімічного аналізу. Національний стандарт України. Київ. 2002.
7. Беспямятников Г. П., Кротов Ю. А. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде: Справочник. — Л.: Химия. 1985. — 528 с.
8. Кроик А. А. Выбор критериев оптимизации процессов очистки сточных вод с помощью природных сорбентов / Тез. Докл. VI Междунар. науч. — практ. конф. «Вода: проблемы и решения», 16—17 октября 2002 г., Днепропетровск, МБПП «Сфера». 2002. — С. 163—167.
9. Клюев В. Ю. Исследование возможностей использования лигниновых сорбентов для очистки питьевой воды и технологических сред / Тез. докл. VI Междунар. науч.- практ. конф. «Вода: проблемы и решения», 16—17 октября 2002 г., Днепропетровск, МБПП «Сфера». 2002. — С. 155—159.

Рекомендована кафедрою хімії та екологічної безпеки

Надійшла до редакції 3.02.04  
Рекомендована до опублікування 27.05.04

**Ранський Анатолій Петрович** — завідувач кафедри органічної хімії.

Український державний хіміко-технологічний університет;

**Сандомирський Олександр Вікторович** — інженер.

Дніпропетровський державний центр метрології, стандартизації і сертифікації;

**Петрук Галина Дмитрівна** — доцент кафедри хімії.

Вінницький державний педагогічний університет ім. М. Коцюбинського;

**Петрук Василь Григорович** — завідувач кафедри, **Васильківський Ігор Володимирович** — науковий співробітник.

Кафедра хімії та екологічної безпеки, Вінницький національний технічний університет