

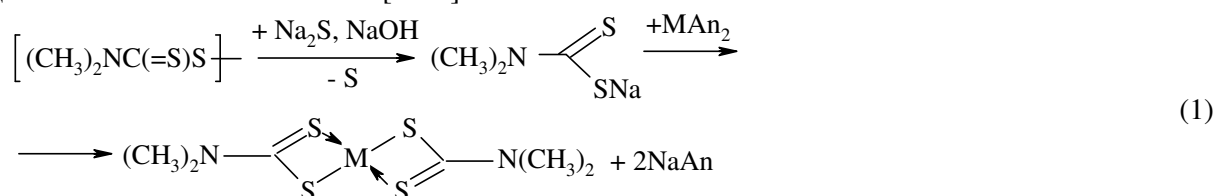
УДК 541.49

Сандомирський О. В., Вяткін О. К. (Україна, Дніпропетровськ), Ранський А. П., Гордієнко О. А., Резніченко О. В., Безвозюк І. І. (Україна, Вінниця)

КОМПЛЕКСНИЙ АНАЛІЗ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ОПЕРАЦІЙ РЕАГЕНТНОЇ ПЕРЕРОБКИ НЕПРИДАТНИХ ПЕСТИЦИДНИХ ПРЕПАРАТІВ

Раніше нами була розроблена технологія реагентного вилучення діючої речовини (2-хлор-4-етиламіно-6-ізопропіламіно-сим-триазина) реагентним методом із непридатних пестицидних препаратів Атразин (виробництво СРСР, 1982 р., відповідно до ТУ 6 – 01 – 668 – 72) та Зеазин-50 (виробництво ЧССР, 1980 р.; хімічний завод ім. Г. Д. Дімітрова м. Братислава; номер ТРД 9 – 102 – 80) [1, 2]. Технологія реагентного вилучення заключається в тому, що пестицидні форми Атразину та Зеазина-50 обробляли розчином соляної кислоти з наступним фільтруванням, промиванням водою та висушуванням осаду 2-хлор-4-етиламіно-6-ізопропіламіно-сим-триазина. Фільтрат, що при цьому утворювався, аналізували на наявність в ньому залишкових кількостей сим-триазину хроматографічним методом. Хроматографування проводили за допомогою капілярної газорідинної хроматографії на приладі «Мод 3700» (завод «Хроматограф», м. Москва) з детектором по захопленню електронів. Використовували скляну капілярну колонку довжиною 60 м і внутрішнім діаметром 0,53 мм з нанесеною рідкою фазою. Хроматографування проводили в ізотермічному режимі при температурі термостата колонки 190 °С. Робоча температура випарювача детектора, модифікованого для капілярного варіанта, складала 260 °С. Зразки в хроматограф вводили в об'ємі 1 мкл. Реєстрацію аналітичного сигналу з детектора, його оцифрування здійснювали за допомогою ПЕОМ. На типових хроматограмах було зафіксовано чіткий пік, що відповідає сим-триазину з часом утримання 4,67 хвилини; визначення залишкових кількостей сим-триазину в фільтраті проводили в аналогічних умовах. При цьому було встановлено, що залишкові кількості сим-триазину ($57,4 \pm 1,9$) мг/л у водних фільтратах суттєво перевищують ГДК і тому такі розчини підлягають додатковій обробці з метою вилучення діючих речовин за допомогою природних сорбентів – бентонітових глин [3].

В роботах [4–7] досліджено реагентне вилучення діючих речовин із непридатних пестицидних препаратів ТМТД та «Фентіурам». Утилізація пестициду ТМТД полягала у відновленні тетраметилтіурамдисульфїду до натрієвої солі диметилдитіокарбамінової кислоти та отриманні кінцевих метал-хелатів за схемою [8 – 9]:

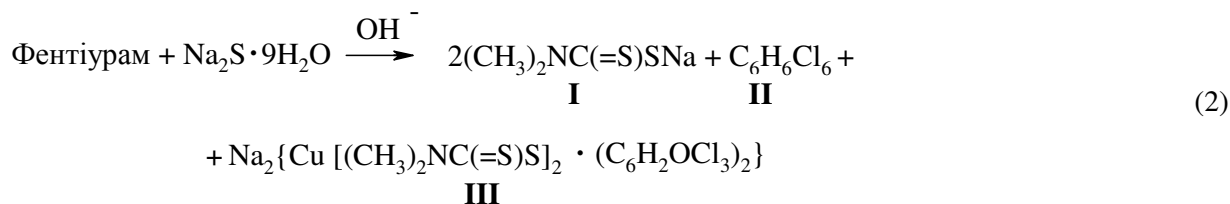


де $\text{M}^{2+} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Mn}$; $\text{An}^- = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3, 1/2\text{SO}_4$

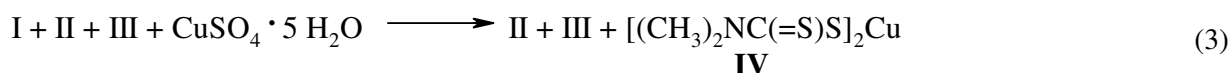
Метал-хелати, що при цьому утворились, виділяли фільтруванням реакційної маси, а сам фільтрат аналізували на наявність в ньому залишкових кількостей ТМТД хроматографічним методом з використанням рідинного мікроколонкового хроматографа «Миличром – 1А» (НВО «Научприбор», м. Орел, Росія). Довжина хвилі УФ-детектора 204 нм. Стальна колонка 150 x 3,3 мм заповнювалась носієм Sерагон SCX. Витрати рухомої фази метанол + вода (55 об. % + 45 об. %) складала 0,2 см³/хв. Час утримання ТМТД в цих умовах – 6,83 хв. Зразки в хроматограф вводили в об'ємі 10 мкл. Реєстрацію аналітичного сигналу з детектора, його оцифрування, запис хроматограми і її обробку здійснювали за допомогою ПЕОМ. При цьому було встановлено, що ТМТД кількісно вступає в реакцію з утворенням натрієвої солі диметилдитіокарбамінової кислоти. Тому вторинні розчини реагентної переробки пестициду ТМТД можна безпосередньо подавати до технічної каналізації (стосовно ТМТД); ГДК у вторинних водних розчинах не перевищувало значення 1 мг/дм³ [10], що вказує на екологічну безпечність запропонованої технології.

В роботах [5 – 7] було досліджено реагентний метод вилучення ТМТД із сумішного пестицидного препарату «Фентіурам», який складається із ТМТД (40 % мас.), γ -гексахлорциклогексану (20 % мас.) і 2,4,5-трихлорфенолята міді(II) (10 % мас.), а також із

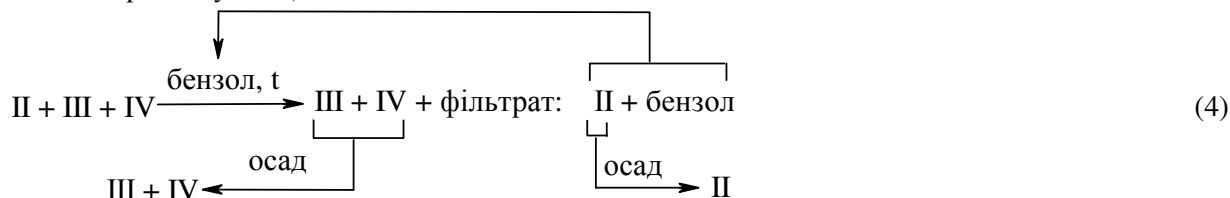
наповнювача ОП – 7/ ОП – 10 (30 % мас.). На першій стадії переробки пестицидну форму препарату «Фентіурам» обробляли сульфідно-лужним розчином за схемою:



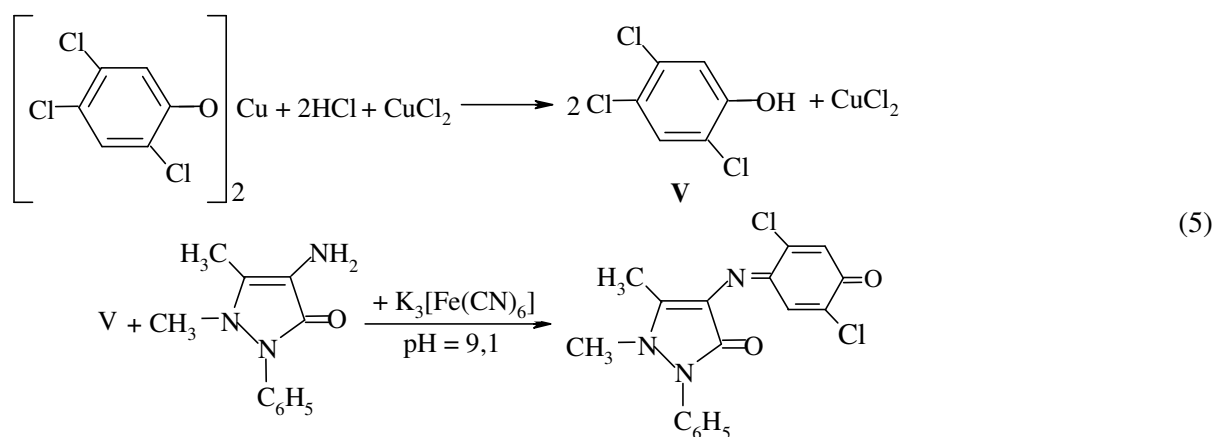
При цьому утворюється N,N-диметидитіокарбамат натрію (сполука I) та біс[(N,N-диметилдитіокарбаміно)(2,4,5-трихлорфенолято)]купрат (II) натрію (сполука III), а також у суміші знаходиться інертний до означеного перетворення (схема 2) γ -гексахлорциклогексан (сполука II). На другій стадії (схема 3) додавання стехіометричної кількості $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ дає змогу перевести сполуку I у відповідний метал-хелат IV:



Суміш твердих продуктів II + III + IV відфільтрували, а у водному фільтраті визначили залишкову кількість ТМТД та γ -гексахлорциклогексану (ГХЦГ). На третій стадії суху суміш твердих продуктів обробляли гарячим бензолом і відокремлювали фільтруванням мідні хелати III та IV від бензольного розчину ГХЦГ:



Хроматографічний контроль залишкових кількостей ТМТД проводили за розробленою нами раніше методикою, яку використовували при реагентній обробці пестициду Тіурам [4], тоді як хроматографічний контроль залишкових кількостей ГХЦГ проводили за допомогою капілярної газорідинної хроматографії на газовому хроматографі SHIMADZU EC – 14В з детектором електронного захоплення з капілярною колонкою Zb – 5 (30 мм · 0,25 мм · 0,25 мкм). Хроматографування проводили в наступних температурних режимах: початкова температура термостата колонки 80 °С, 2 хв витримали за умови початкової температури, а далі підйом від 80 °С до 180 °С зі швидкістю 30 °С/хв; від 180 °С до 205 °С зі швидкістю 3 °С/хв; від 205 °С до 290 °С зі швидкістю 7 °С/хв. Температура випарника складала 250 °С, детектора – 300 °С. Проби в хроматограф інжектували в об'ємі 1мм³. Час утримування γ -ХГЦГ у цих умовах 14,81 хв. Реєстрацію аналітичного сигналу детектора, його оцифрування, запис хроматограм та їх обробку здійснювали за допомогою ПЕОМ. При цьому нами встановлено, що у вторинних розчинах реагентної переробки пестицидного препарату “Фентіурам” (схеми 2 – 4) залишається незначна кількість ТМТД та ГХЦГ. Так, на хроматограмах практично відсутні піки ТМТД та ГХЦГ; залишкова концентрація ТМТД не перевищує 0,2 мг/дм³ (ГДК дорівнює 1,0 мг/дм³), а залишкова концентрація ГХЦГ не перевищує 0,001 мг/дм³ (ГДК дорівнює 0,02 мг/дм³). Таким чином, визначення залишкових кількостей у вторинних розчинах показує, що відбувається повне розкладання ТМТД з надлишком сульфідну натрію в лужному середовищі. Під час реагентної переробки пестицидного препарату “Фентіурам” утворюється N,N-диметилдитіокарбамат натрію, який потім повністю переходить у стійкі, не розчинні у воді метал-хелати міді(II), сполуки III та IV. Слід зазначити, що такі вторинні водні розчини можуть підлягати наступній нейтралізації (при необхідності) та додатковому очищенню адсорбцією на бентонітових глинах [3], або інших природних сорбентах [11]. Залишкові кількості 2,4,5-трихлорфенолята міді(II) (ТХФМ) у вторинних водних розчинах при реагентному вилученні ТМТД визначали фотометричним методом [12]. Спектрофотометричний аналіз проводили на прикладі СФ-26 на довжині хвилі 515 нм. Методика спектрофотометричного визначення залишкових кількостей ТХФМ базувалася на утворенні забарвлених розчинів ТХФМ з 4-аміноантипірином у присутності гексаціаноферату(III) калію відповідно до схеми [13]:



Необхідно відзначити, що дана методика досить специфічна і фотометричному визначенню ТХФМ не заважають домішки монохлороцтової кислоти, п-крезолу та інших пара-заміщених фенолів, у яких пара-замісниками є алкіл-, метокси- та сульфогрупи [14], у т.ч матриця зразка не спричиняє викривлення результатів; стандартні розчини ТХФМ проходять всі стадії пробопідготовки, що свідчить про відсутність систематичних похибок кількісного визначення та достовірність результатів. Водночас простота та невисока вартість аналізу дозволяє впровадити спектрофотометричну методику контролю при застосуванні технології утилізації пестициду Фентіурам, яка включає вихідну сировину, проміжні та кінцеві продукти і вторинні матеріальні потоки з урахуванням їх екологічної чистоти. Внаслідок простоти та невисокої вартості фотометричного методу аналізу діючих речовин пестицидних препаратів цей підхід нами був використаний при аналізі пестицидного препарату ТХАН [15].

Пізніше нами була розроблена методика одночасного хроматографічного визначення всіх компонентів пестициду “Фентіурам”: ТМТД, γ -ГХЦГ та ТХФМ [16]. Технологія реагентного вилучення та розділення компонентів пестицидного препарату “Фентіурам” була аналогічною до описаної в роботах [5, 7], а утворені водний і бензолний вторинні розчини, які містили залишкові кількості ТХФМ, γ -ГХЦГ та ТМТД аналізували методом високоефективної рідинної хроматографії. Використовували рідинний мікроколунковий хроматограф “Міліхром-1А” (НВО “Научприбор” м. Орел, Росія). Довжина хвилі УФ-детектора – 206 нм. Умови визначення: стальна колонка 80 × 2,0 мм заповнена Діасорбом 130 С16т, зерно 6,0 мкм; витрати рухомої фази – 60 % об. ацетонітрилу і 40 % об. води – складала 0,1 см³/хв.; температура термостату колонки 20 °С. Розчини зразків інжектували в об’ємі 5 мм³. Реєстрацію аналітичного сигналу детектора, його оцифрування, запис хроматограм та їх обробку здійснювали за допомогою ПЕОМ. Встановлено, що час утримування ТМТД в цих умовах – 4,40 хв, γ -ГХЦГ – 9,30 хв, ТХФМ – 13,00 хв. Таким чином, було встановлено, що визначення за розробленою методикою залишкових кількостей ТМТД, γ -ГХЦГ та ТХФМ у вторинних розчинах не потребує тривалої підготовки зразків, а водні фільтрати можна хроматографувати безпосередньо при проведенні відповідного розведення ацетонітрилом або концентруванні і розведенні ацетонітрилом. Встановлено, що дана методика дозволяє виконувати кількісні визначення пестицидів та здійснювати контроль вторинних водних та органічних розчинів для інших об’єктів.

Таким чином, проведений аналіз робіт з кількісного визначення залишкових кількостей пестицидних препаратів у вторинних водних та органічних розчинах дає змогу зробити такі висновки:

- розроблені методики хроматографічного контролю залишкових кількостей 2-хлор-4-етиламіно-6-ізопропіламіно-сим-триази́на у вторинних водних розчинах реагентної переробки пестицидних препаратів Атразин і Зеазин-50, тетраметилтіурамдисульфід, γ -гексахлорциклогексану та 2,4,5-трихлорфеноляту міді(II) у водних та органічних вторинних розчинах реагентної переробки пестицидних препаратів ТМТД та Фентіурам;

- розроблені методики фотометричного контролю залишкових кількостей 2,4,5-трихлорфеноляту міді(II) та натрієвої солі трихлороцтової кислоти в водних розчинах реагентної переробки пестицидних препаратів Фентіурам та ТХАН, відповідно.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Гайдидей О. В. Комплексная переработка экологически опасных хлорсодержащих пестицидных препаратов. Дис. к.т.н.; 21.06.01 – экологическая безопасность. Днепропетровск, 2003. – 324 с.
2. Ранский А. П., Сандомирский А. В., Гайдидей О. В. Хроматографический анализ вторичных растворов регенерации пестицидов Атразин и Зеазин-50 // Вопросы химии и хим. технологии. – 2003. – № 4. – С. 50 – 53.
3. Кроик А. А. Выбор критериев оптимизации процессов очистки сточных вод с помощью природных сорбентов // Тез. докл. IV Международной научно-практической конференции “Вода: проблемы и решения”. – Днепропетровск: МБПП “Сфера”, 2002. – С. 163 – 167.
4. Ранский А. П., Сандомирский А. В., Авдиенко Т. Н. Хроматографический контроль тетраметилтиурамдисульфида во вторичных растворах утилизации пестицида тиурам // Вопросы химии и хим. технологии. – 2004 – № 2. – С. 43 – 46.
5. Ранський А. П., Сандомирський А. В., Петрук В. Г., Петрук Г. В., Васильківський І. В., Реагентне перероблення та хроматографічний контроль вторинних розчинів пестициду “Фентіурам” // Вісник ВПП. – 2004 – № 3. – С. 34 – 36.
6. Ранський А. П., Сандомирський А. В., Кучук М. В., Авдієнко Т. М. Утилізація пестициду Фентіурам. Хроматографічний метод контролю // Хімічна промисловість України. – 2004 – № 2. – С. 52 – 55.
7. Тхор І. І., Петрук В. Г., Ранський А. П. Технологічні схеми реагентної переробки пестицидного препарату “Фентіурам” та його деривату тетраметилтиурамдисульфиду // Вісник національного університету “Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2006 – № 553. – С. 204 – 209.
8. Пат. 20133А Україна, МПК ⁶ В 09 3/00. Спосіб переробки високотоксичних речовин / М. П. Сухий, А. П. Ранський, В. І. Овчаров, Х. В. Шановалова, І. В. Рябченко, О. М. Орел . Заявка № 95083672; Заявлено 04.08.95; Опубл. 25.12.97, Бюл. № 6.
9. Пат. 34805А Україна, МПК ⁶ В 09 3 / 00. Спосіб переробки високотоксичних речовин / А. П. Ранський, О. Т. Панасик, Л. Н. Шибітченко, О. В. Побірченко, С. Р. Бойко, М. П. Сухий. Заявка № 99073882; Заявл. 08.07.99; Опубл. 15.03.2001, Бюл. № 2.
10. Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. – М.: Химия, 1984. – 448с.
11. Ключев В. Ю. Исследование возможностей использования лигниновых сорбентов для очистки питьевой воды и технологических сред // Тез. докл. IV Международной научно-практической конференции “Вода: проблемы и решения”. – Днепропетровск: МБПП “Сфера”, 2002.– С. 155 – 159.
12. Авдієнко Т. М., Сандомирський О. В., Ранський А. П., Ткач В. І. Фотометричний контроль трихлорфенолята міді у вторинних розчинах утилізації пестициду Фентіурам // Вопросы химии и хим. технологии. – 2004 – № 1. – С. 9 – 11.
13. Методы анализа пестицидов / Под ред. Н. Н. Мельникова. – М.: Химия, 1967. – 558 с.
14. Перегуд Е. А. Химический анализ воздуха. – Л.: Химия, 1976. – 325 с.
15. Ранський А. П., Гайдідей О. В., Сандомирський О. В., Авдієнко Т. М. Утилізація пестициду ТХАН. Фотометричний метод контролю // Хім. промисловість України. – 2004. – № 1. – С. 50 – 52.
16. Вяткін О. К., Ранський А. П., Сандомирський О. В., Міхаєва Н. П., Алпатова Н. В. Одночасне хроматографічне визначення діючих речовин пестициду Фентіурам // Вопросы химии и хим. технологии. – 2008 – № 1. – С. 17 – 18.