

*O.F. Babadzhanova, Assoc. prof, O.B. Nazarovets', Yu.E. Pavlyuk, Assoc. Prof.
(Lviv State University of Vital Activity Safety)*

ABSORPTION KINETICS OF OILPRODUCTS BY INORGANIC ADSORBENTS

The article deals with the research of inorganic adsorbents for prevention of contamination of soil by oilproducts during the accidents. For adsorbents were used inorganic aluminiumsilicates – porous vermiculite, powder of pearlite, Tonsil sorbent, fine-grained zeolite and activated clay.

The ability of aluminiumsilicate adsorbents to take in different oilproducts (gas condensate, diesel fuel) is determined and sorbents influence in the decreasing of the oilproducts pollution of the soil level is proved.

Key words: adsorbent, oilproducts, absorption kinetics.

УДК 615.22.074:543,544

*А.О. Бедзай, (Львівський національний медичний університет імені Данила Галицького),
О.М. Щербина, канд.фарм.наук, доцент, Б.М.Михалічко, д-р хім.наук, професор
(Львівський державний університет безпеки життєдіяльності),
І.О. Щербина (Управління охорони здоров'я м. Львова)*

ПЕСТИЦИДИ НА ОСНОВІ ФОСФОРОРГАНІЧНИХ СПОЛУК. ХРОМАТОГРАФІЧНИЙ АНАЛІЗ ТРИХЛОРМЕТАФОСУ-3 У РОЗЧИНАХ ТА ПОВІТРІ

Запропонована методика виявлення пестициду, що належить до класу фосфорорганічних сполук – трихлорметафосу-3 за допомогою хроматографії в тонкому шарі сорбенту на пластинках „Силуфол” та газохроматографічним методом в розчинах і в повітрі. Чутливість методу виявлення трихлорметафосу-3 в тонкому шарі сорбенту на пластинках «Силуфол» становить 3 мкг в 0,02 см³ розчину, час аналізу в системі бензен – 30 хв. Тривалість газохроматографічного аналізу, виконаного на хроматографі ХРОМ-5 (фосфорний детектор, колонка з внутрішнім діаметром 3,5 мм і довжиною 100 см, заповнена хроматроном N-AW-DMCS (0,16–0,20 мм) з 5% SE-30), склав 7 хв.

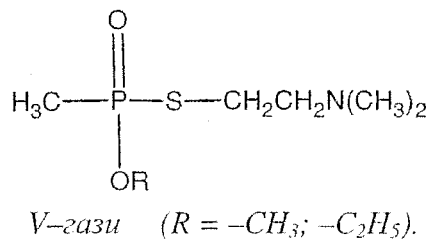
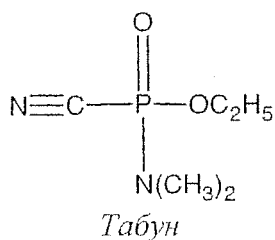
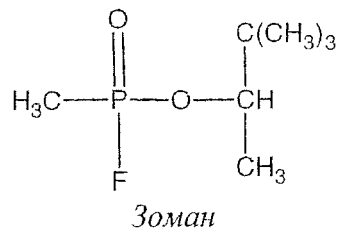
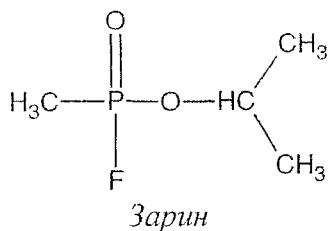
Ключові слова: фосфорорганічні пестициди, трихлорметафос-3, хроматографічний аналіз

Вступ і постановка проблеми. Фосфорорганічні сполуки широко відомі і використовуються як інгібітори горіння та каталітичні агенти в турбінах космічних кораблів, а також як пестициди [1, 2]. Фосфорорганічні пестициди (ФОП) – найбільш важливий клас пестицидів. Особливо токсичні пестициди, що належать до етерів та естерів кислот фосфору. А деякі представники цього класу є вкрай токсичними, що суттєво утруднює їх експериментальне вивчення. ФОП є отрутами для теплокровних тварин і людини [2]. Отруєння людей трапляються в основному в виробничих умовах, при порушенні умов безпечної праці, неправильному зберіганні і транспортуванні з порушенням інструкцій, невідповідності норм і термінів обробки пестицидами сільськогосподарських культур.

Фосфорорганічні пестициди не є стійкими речовинами і потрапляючи в довкілля в більшості випадків розкладаються впродовж 1–2 місяців. Особливістю ФОП є те, що вони легко проникають крізь шкіру і характеризуються низькою летючістю. Крім того відомо, що усі пестициди здійснюють мутагенний вплив на живу природу і людину [2].

До фосфорорганічних сполук належить ще один клас речовин, які є агентами хімічної зброї нервово-паралітичної дії – зарин, зоман, табун, V-гази тощо. Тому хімія горіння цих сполук має важливе теоретичне і практичне значення. Зокрема, міжнародна конвенція про заборону хімічної зброї змушує вчених вивчати шляхи деструкції цього класу фосфорорганічних речовин, як одного із способу утилізації існуючої хімічної зброї. Розуміння хімізму каталітичного розкладання фосфорорганічних сполук має важливе значення для розробки ме-

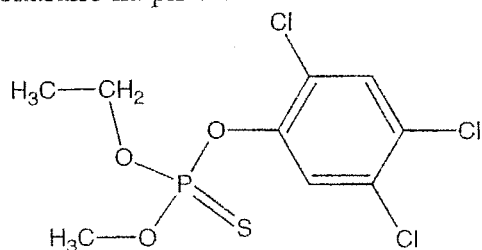
тодів їх утилізації, що забезпечить захист населення від негативної дії речовин, що входять до складу хімічної зброї. Це також дає розуміння того як ці сполуки поведуть себе після попадання у ґрунт, воду, промислові матеріали тощо [3, 4].



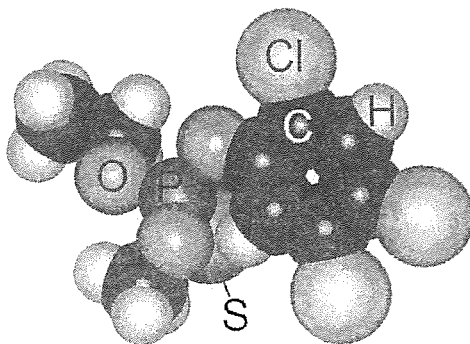
Більшість фосфорорганічних сполук, в тому числі і ФОП, є горючими речовинами, які при згорянні (особливо неповному) спроможні виділяти дуже токсичні продукти – оксиди карбону, сульфуру, нітрогену, фосфору тощо [3]. Через токсичність продуктів згорання ФОП мають важливе токсикологічне значення.

Які речовини слід вважати токсичними? Як відомо, отруїтись можна чим завгодно, навіть кухонною сіллю, якщо за один раз спожити велику кількість. Але велика доза не може бути прикметою токсичності речовини. Отрутою прийнято вважати хімічну сполуку, яка попадаючи в організм ззовні навіть у невеликій кількості може викликати отруєння. Серед ФОП токсичною речовиною є трихлорметафос-3 [5].

Трихлорметафос-3 – [O-етил O-метил O-(2,4,5-трихлорфеніл)тіофосфат], брутто формула – C₉H₁₀Cl₃O₃PS, M_r = 335,58 а. о. м. Графічну формулу і модель Стюарта-Бріггеба молекули трихлорметафосу-3 показано на рис. 1.



а



б

Рис. 1. Графічна формула (а) та модель Стюарта-Бріглеба (б) молекули трихлорметафосу-3

В чистому вигляді трихлорметафос-3 – безбарвна або ледь жовтувата масляниста рідина ($t_{\text{кип.}}$ 127–133°C при тиску ≈ 20 Па) з слабким неприємним запахом. Густина 1,43 г/см³. Мало розчиняється у воді, добре розчиняється в більшості органічних розчинників. У водних розчинах під впливом хлору і озону швидко розкладається. Випускається у вигляді 50% концентрату емульсії, яка є густою маслянистою рідиною коричневого кольору з різким запахом. Концентрат емульсії, що містить 5% трихлорметафосу-3 і 92% мінеральної олії, називається трихлораль-5 [1].

Трихлорметафос-3 застосовується як інсектицид і акарицид для боротьби з шкідниками цукрового буряку і виноградників, блошицями, кімнатними мухами. Він відомий ще під назвами трихлораль-5, трихлораль-5М. Впливає на шкіру і кон'юктиву, понижує активність холінестерази, знижує обмінні процеси і кров'яний тиск. Гранично допустима концентрація трихлорметафосу-3 в повітрі робочої зони – 0,3 мг/м², у воді – 0,4 мг/л [6].

Мета роботи. Зважаючи на токсикологічне значення трихлорметафосу-3 та негативний вплив цього пестициду на довкілля і здоров'я людини ми поставили собі за мету вивчити можливість застосування методу хроматографії в тонкому шарі сорбенту і методу газової хроматографії для виявлення трихлорметафосу-3 в розчинах і в повітрі.

Виявлення трихлорметафосу-3 методом хроматографії в тонкому шарі сорбенту. Цей метод високочутливий, швидкий у виконанні і доступний для багатьох хімічних лабораторій. Для хроматографічного дослідження трихлорметафосу-3 були використані готові пластини «Силуфол» [7, 8].

На лінію старту на хроматографічній пластинці наносили 2 краплі розчину трихлорметафосу-3 в діетиловому етері (в 1 мл – 1 мг), підсушували на повітрі, ставили в камеру для хроматографування з сумішшю розчинників хлороформ-бензен (1:1). Коли фронт розчинників піднімався на 10 см пластинку виймали з камери і висушували на повітрі.

Плями трихлорметафосу-3 проявляли 10% розчином натрій гідроксиду і витримували в сушильній шафі 10 хв при температурі 100°C. Потім пластинку обприскували 25% водним розчином амоніаку і 2% водним розчином 4-аміноантипірину. Після підсушування плям на повітрі пластинку обприскували 20% водним розчином амоній персульфату. При цьому плями трихлорметафосу-3 набували рожевого забарвлення на жовтому тлі ($R_f = 0,48-0,50$).

Описаний спосіб виявлення трихлорметафосу-3 є тривалим в часі і вимагає багато реактивів. Тому доцільнішим є спосіб хроматографування з використанням системи, що складається тільки з бензену, а плями проявляють розчином бромфенолового синього. Для виготовлення бромфенолового синього змішували однакові об'єми 2% розчину аргентум нітрату у воді і 0,4% розчину водорозчинного бромфенолового синього в ацетоні ($R_f = 0,63-0,66$).

Газохроматографічний аналіз трихлорметафосу-3. Аналіз здійснювали на хроматографі Хром-5, фосфорний детектор, колонка з внутрішнім діаметром 3,5 мм і довжиною 100 см, заповнена хроматроном N-AW-DMCS (0,16–0,20 мм) з 5% SE-30, температура колонки 190°C, температура випаровувача 220°C, швидкість проходження крізь колонку азоту 20 см³/хв, водню – 14 см³/хв, повітря – 400 см³/хв.

В дозатор хроматографа вводили 1 мкл розчину трихлорметафосу-3 в діетиловому етері. Як внутрішній стандарт використовували метафос і записували хроматограму при зазначених вище умовах. Встановлено, що час утримування трихлорметафосу-3 стосовно метафосу становить 6 хв. Тривалість аналізу – 7 хв. На рис. 2 представлено хроматограму етерового розчину трихлорметафосу-3.

Визначення трихлорметафосу-3 в повітрі. Для відбирання проб повітря використовували прилад, що складається з аспіратора, з'єднаного з трубкою, наповненою 0,5 г вати. Крізь трубку перепускали 20 л забрудненого трихлорметафосом-3 повітря з швидкістю 1 дм³/хв. Вату виймали з трубки, клали у склянку і тричі промивали діетиловим етером по 5 см³. Етерові витяжки об'єднували і випарювали на водяному ogrівачі до об'єму 0,5 см³.

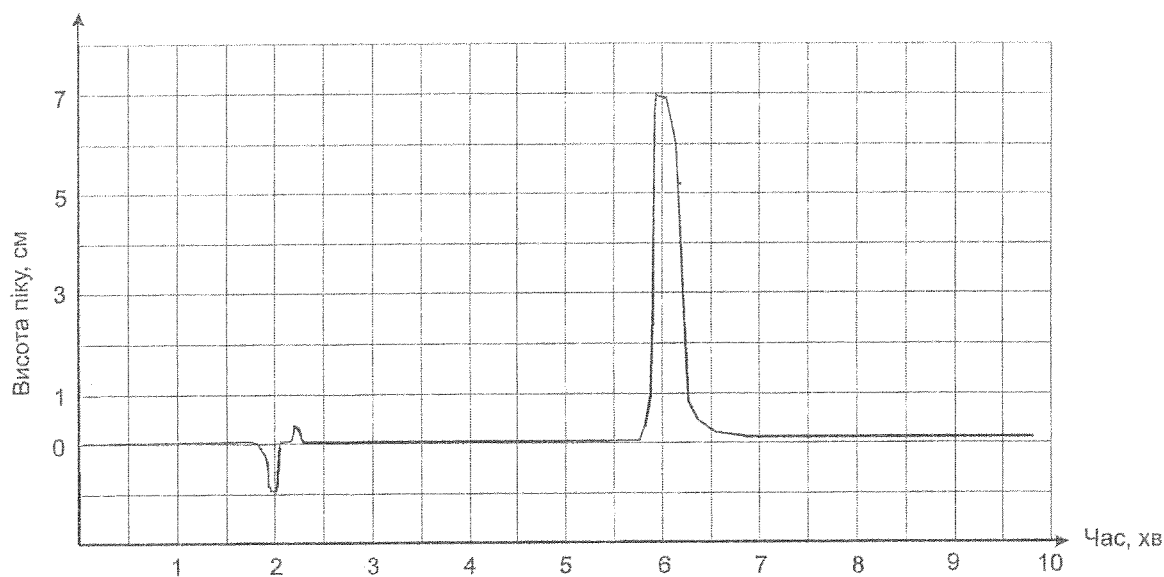


Рис. 2. Хроматограма розчину трихлорметафосу-3 в діетиловому етері

Отриманий розчин використовували для виявлення трихлорметафосу-3 методом хроматографії в тонкому шарі сорбенту і гозохроматографічним методом дотримуючись таких самих умов, про які вже йшлося.

Висновки. Отже, для аналізу трихлорметафосу-3 в розчині і у повітрі можуть бути використані методи хроматографії в тонкому шарі сорбенту та газової хроматографії. Аналіз одержаних результатів також засвідчив, що обрані нами системи розчинників і проявники є придатні для ідентифікації трихлорметафосу-3 в розчинах і в повітрі. Чутливість методу виявлення трихлорметафосу-3 в тонкому шарі сорбенту 3 мкг у 0,02 см³ розчину, час аналізу в системі бензен 30 хв. Тривалість гозохроматографічного аналізу 7 хв.

Список літератури:

1. *Справочник по пестицидам.* (Под ред. Л. И. Медведя). – К.: Урожай, 1974. – 448 с.
2. *Будкацкая Е. Н., Иванова З. В., Лысина Г. Г. Медицинское обследование лиц, работающих с пестицидами.* – К.: Здоров'я, 1978. – 184 с.
3. *Швайкова М. Д. Токсикологическая химия.* – М.: Медицина, 1975. – 376 с.
4. *Кукуєва В.В., Головка О.А. Квантово-хімічне дослідження фосфорорганічних сполук. II міжнародна науково-практична конференція «Природничі науки та їх застосування в діяльності служби цивільного захисту» –Черкаси, 2008. – С. 57-59.*
5. *Крамаренко В.Ф., Туркевич Б. М. Анализ ядохимикатов.* – К.: Вища школа, 1978. – 264 с.
6. *Методы анализа пестицидов.* (Под ред. Ю. С. Ляликовой). – М.: Наука, 1972. – 168 с.
7. *Шталь Э. Хроматография в тонких слоях.* – М.: Мир, 1965. – 508 с.
8. *Клисенко М.А., Александрова Л.Г. Определение остаточных количеств пестицидов.* – К.: Здоров'я, 1983. – 248 с.