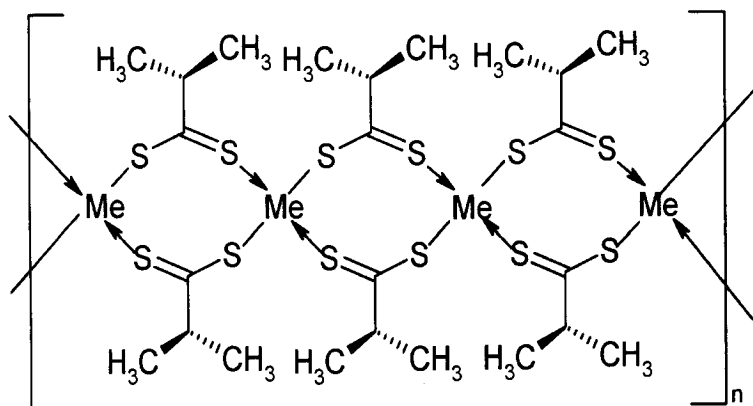


І. І. Безвозюк, В. Г. Петрук, А. П. Ранський

**РЕАГЕНТНА ПЕРЕРОБКА
ТА РАЦІОНАЛЬНЕ ВИКОРИСТАННЯ
ЕКОЛОГІЧНО НЕБЕЗПЕЧНИХ
СІРКОВМІСНИХ ПЕСТИЦИДНИХ ПРЕПАРАТІВ**



Міністерство освіти і науки України
Вінницький національний технічний університет

І. І. Безвозюк, В. Г. Петрук, А. П. Ранський

**РЕАГЕНТНА ПЕРЕРОБКА
ТА РАЦІОНАЛЬНЕ ВИКОРИСТАННЯ
ЕКОЛОГІЧНО НЕБЕЗПЕЧНИХ
СІРКОВМІСНИХ ПЕСТИЦИДНИХ
ПРЕПАРАТІВ**

Монографія

Вінниця
ВНТУ
2010

УДК 502.37:661.16

ББК 20.18:35.33

Б39

Рекомендовано до друку Вченою радою Вінницького національного технічного університету Міністерства освіти і науки України (протокол № 11 від 24.06.2010 р.)

Рецензенти:

С. Й. Ткаченко, доктор технічних наук, професор

Д. І. Крикливий, доктор технічних наук, професор

Безвозюк, І. І.

Б39 Реагентна переробка та раціональне використання екологічно небезпечних сірковмісних пестицидних препаратів : монографія / І. І. Безвозюк, В. Г. Петрук, А. П. Ранський. – Вінниця : ВНТУ, 2010. – 180 с.

ISBN 978-966-641-389-8

В монографії здійснено аналіз методів переробки пестицидних препаратів. Досліджені, експериментально підтверджені та впроваджені вторинні продукти на основі ТМТД та його похідних як: прискорювачі вулканізації гумм, протизносні та антифрикційні добавки до індустриальних олив, термостабілізуючі добавки до композиційних матеріалів та поліметалічні колектори на основі метал-хелатів для знезараження стічних вод гальванічних виробництв. Обґрунтовано техніко-економічну ефективність розроблення реагентного методу знешкодження сірковмісних ПП.

УДК 502.37:661.16

ББК 20.18:35.33

ISBN 978-966-641-389 8

©І. Безвозюк, В. Петрук, А. Ранський, 2010

ЗМІСТ

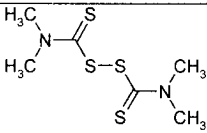
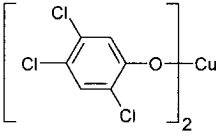
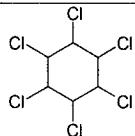
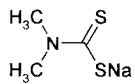
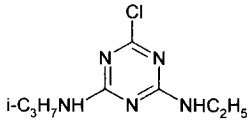
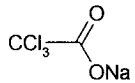
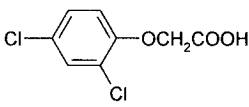
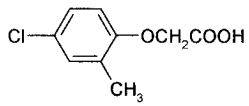
ЗМІСТ.....	3
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ.....	7
ВСТУП.....	9
РОЗДІЛ 1 АНАЛІЗ СУЧАСНИХ МЕТОДІВ РЕАГЕНТНОГО ВИЛУЧЕННЯ ТЕТРАМЕТИЛТІУРАМДИСУЛЬФІДУ ІЗ СІРКОВМІСНИХ ПЕСТИЦИДНИХ ПРЕПАРАТІВ ТІУРАМ І ФЕНТІУРАМ.....	11
1.1 Негативний вплив пестицидних препаратів на людину та довкілля	11
1.2 Фізико-хімічні та біохімічні властивості похідних дитіокарбамінової кислоти.....	12
1.2.1 Солі N,N-диалкілдитіокарбамінової кислоти.....	14
1.2.2 Солі етилен-N,N'-біс(дитіокарбамінової кислоти)	15
1.3 Реагентні методи вилучення діючих речовин із непридатних до використання та заборонених до вживання пестицидних препаратів	18
1.4 Хімічні перетворення вилученого із пестицидних препаратів Тіурам та Фентіурам тетраметилтіурамдисульфідy.....	28
1.4.1 Кислотно-основні, окисно-відновні та інші хімічні перетворення тіурамів	28
1.4.2 Реакції комплексоутворення	31
1.5 Сучасні методи контролю залишкових кількостей пестицидних препаратів у ґрунтах та ґрунтових водах	40
РОЗДІЛ 2 ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЕСТИЦИДНИХ ПРЕПАРАТІВ ТІУРАМ ТА ФЕНТІУРАМ ТА МЕТОДИКИ СИНТЕЗУ	43
2.1 Основні характеристики складових сірковмісних пестицидних препаратів Тіурам та Фентіурам	43
2.1.1 Фізико-хімічні характеристики пестицидного препарату Тіурам.....	43
2.1.2 Фізико-хімічні характеристики пестицидного препарату Фентіурам	44
2.1.3 Фізико-хімічні характеристики органічних розчинників та неорганічних сполук	45
2.2 Методи дослідження фізико-хімічних властивостей виділених та синтезованих хімічних сполук.....	46

2.2.1	ІЧ – спектри поглинання	46
2.2.2	Термічні та термоокислювальні властивості N,N- диметилдитіокарбаматів металів	46
2.2.3	Механічні дослідження полімерних матеріалів на основі вторинного поліетилену стабілізованого дитіокарбаматами металів	46
2.2.4	Фотометричний контроль залишкових кількостей ТХФМ... ..	47
2.2.5	Хроматографічний контроль залишкових кількостей ТМТД	50
2.2.6	Хроматографічний контроль залишкових кількостей γ - ГХЦГ	50
2.2.7	Дослідження вулканізуючої дії N,N- диметилдитіокарбаматів металів в цис-1,4-поліізопрені	52
2.3	Методики синтезу хімічних сполук на основі ТМТД	54
2.3.1	Синтез диметилдитіокарбамату натрію	54
2.3.2	Синтез Тетраметилтіурамсульфіду	54
2.3.3	Диспропорціонування ТМТД в лужному розчині	54
2.3.4	Синтез N,N-диметилдитіокарбамато цинку	55
2.3.5	Синтез N,N-диметилдитіокарбамато кобальту(III)	55
2.3.6	Синтез N,N-диметилдитіокарбамато нікелю(II)	55
2.3.7	Синтез ди(μ -бромо)-тетракіс-(N,N- диметилдитіокарбамато) міді(III)	56
2.3.8	Синтез ди(μ -бромо)-ди(N,N диметилдитіокарбамато) дибромо міді(III)	56
2.3.9	Синтез ди (μ -бромо)- ди(N,N-диметилдитіокарбамато) міді(III)	56
2.3.10	Ди(μ -хлоро)-ди(N,N-диметилдитіокарбамато) дихлоро кобальту(III)	57
2.4	Методика статичних розрахунків результату експерименту досліджень	57
РОЗДІЛ 3 ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСНОВИ РЕАГЕНТНОЇ		
ПЕРЕРОБКИ ПЕСТИЦИДНИХ ПРЕПАРАТІВ ТІУРАМ ТА		
ФЕНТІУРАМ І ХІМІЗМ ВИЛУЧЕННЯ		
ТЕТРАМЕТИЛТІУРАМДИСУЛЬФІДУ		60
3.1	Модифікована методика реагентного вилучення ТМТД із пестицидного препарату Тіурам	60
3.2	Модифікована методика дослідження вилучення ТМТД із пестицидного препарату Фентіурам	66

3.3 Утворення метал-хелатів препаративної форми ТМТД із металами II, IV, VI, VIII груп періодичної системи хімічних елементів	73
3.3.1 Реакція солей одновалентних металів із препаративною формою ТМТД.....	73
3.3.2 Реакція солей двовалентних металів із препаративною формою ТМТД.....	74
3.3.3 Реакція солей тривалентних металів із препаративною формою ТМТД.....	76
3.3.4 Дослідження взаємодії препаративної форми ТМТД із катіонами металів стічних вод гальванічних виробництв	78
3.4 Хімічні перетворення вилученого ТМТД.....	81
3.4.1 Окисно-відновне комплексоутворення ТМТД із галогенідами міді(II) та кобальту(II).....	81
3.4.2 Десульфуризація тетраметилтіурамдисульфідів під дією нуклеофільних реагентів	85
3.5 Фізико-хімічні характеристики виділених і синтезованих сполук	88
3.5.1 ІЧ-спектроскопічні дослідження тіурамів та синтезованих на їх основі метал-хелатів	88
3.5.2 ЯМР – спектральні дослідження тетраметилтіурамдисульфідів та його похідних	91
3.5.3 Термічна стійкість N,N-диметилдитіокарбаматів перехідних 3d-металів.....	91
3.6 Технологічна схема комплексної переробки пестицидів Тіурам та Фентіурам	104
РОЗДІЛ 4 ОЦІНКА ВУЛКАНІЗАЦІЙНОЇ АКТИВНОСТІ N,N-ДИМЕТИЛДИТІОКАРБАМАТІВ ПЕРЕХІДНИХ 3d-МЕТАЛІВ, ПРОТИЗНОСНИХ ТА АНТИФРИКЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПРИСАДНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ЇХ ОСНОВІ.....	106
4.1 Дослідження вулканізаційної активності виділених тіурамів та N,N- диметилдитіокарбаматів металів	106
4.1.1 Вулканізаційна активність тіурамів та їх можливе використання в промислових гумових сумішах	106
4.1.2 Вулканізаційна активність N,N-дитіокарбаматів металів.....	110
4.2 Протизносні і антифрикційні властивості присадних матеріалів із класу тіурамів та їх комплексних сполук в індустриальних оливах	115

4.3 Дослідження механічних властивостей полімерних композицій стабілізованих дитіокарбаматами міді(II), нікелю(II) та цинку	118
РОЗДІЛ 5 ЕКОЛОГІЧНА ТА ЕКОНОМІЧНА ОЦІНКА ЕФЕКТИВНОСТІ ПЕРЕРОБКИ ПЕСТИЦИДНИХ ПРЕПАРАТІВ ТІУРАМ ТА ФЕНТІУРАМ	121
5.1 Обґрунтування раціонального розташування блочно-модульної установки по реагентній переробці пестицидних препаратів Тіурам і Фентіурам	121
5.2 Техніко-економічне обґрунтування процесу реагентної переробки пестицидних препаратів Тіурам та Фентіурам.....	130
ЛІТЕРАТУРА	136
ДОДАТОК А	155
ДОДАТОК Б	156
ДОДАТОК В	158
ДОДАТОК Г	164

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

Умовні скорочення	Формула	Назва
ТМТД		тетраметилтіурамдисульфід
ТХФМ		2, 4, 5 – трихлорфенолят міді (II)
γ-ГХЦГ		гексахлорциклогексан
ДДГКNa		Na-сіль N,N-диметилдитіокарбамінової кислоти
Атразін		2-хлор – 4-етиламіно – 6 – ізопропіламіно-1, 3, 5-триазин
ТХАН		Na-сіль трихлороцтової кислоти
2, 4-Д		2, 4 – дихлорфеноксіцтова кислота
2М-4Х		2-метил-4-хлор-феноксіцтова кислота

Умовні скорочення	Назва
ДМСО	диметилсульфоксид
ДМФА	диметилформамід
ЛД ₅₀	летальна концентрація речовини, що викликає загибель 50 % тварин, мг/г
ГДКр.з.	гранична допустима концентрація (орієнтований безпечний рівень впливу - ОБРВ) хімічної речовини в повітрі робочої зони, мг/м ³
ГДКв	гранично допустима концентрація хімічної речовини у воді водоймища, мг/л
ГДКв.р.	гранично допустима концентрація хімічної речовини у воді водоймища, що використовується у рибогосподарських цілях, мг/л
ГДКг	гранично допустима концентрація хімічної речовини в орному шарі ґрунту, мг/кг
ГДКс	гранично допустима концентрація хімічної речовини у повітрі населеного пункту, мг/м ³

ВСТУП

На території України накопичено значний об'єм непридатних до використання та заборонених до застосування пестицидних препаратів категорії «А» (заборонені), «Б» (непридатні) та «В» (невідомі). Остаточна їх кількість не встановлена, не зважаючи на неодноразову спробу провести всебічну державну інвентаризацію (останній раз станом на 01.01.2006 р.), що вказує на негативний стан їх обліку та зберігання. Наявний стан зберігання пестицидних препаратів позначився на багаторазовому перебільшенні їх ГДК у ґрунтах цілого ряду областей України, а в найбільш промисловому Придніпровському регіоні (Луганська, Донецька, Дніпропетровська та Запорізька області) до їх наявності у критичних концентраціях.

Це, в свою чергу, сприяє підвищенню захворюваності населення України, яке характеризується регіональною диференціацією, що пов'язане із загальним забрудненням довкілля, в якому пестицидна складова має значну долю. В останній час зафіксовано суттєвий зріст кількості захворювань у Центральній та Північно-Східній частині держави, де він перевищує середні показники, відповідно, на 8,2 і 3,5 %. Наведені дані свідчать про те, що пестицидні препарати категорії «А», «Б» та «В» можна вважати високотоксичними отруйними речовинами уповільненої дії відносно живих систем.

Між тим, у світовій практиці не існує спеціально розроблених прийнятних методів утилізації заборонених до використання залишків пестицидних препаратів, також відсутня наукова методологія та розробка базових технологій для проведення таких робіт. Як правило, переробка зводиться до їх спалювання, контейнеризації або захоронення на спеціально відведених майданчиках. Можливість ефективного використання виділених діючих речовин пестицидних препаратів у різних промислових галузях визначило розробку саме реагентних методів вилучення тетраметилтіурамдисульфіда (ТМТД) із непридатних ПП Тіурам та Фентіурам.

Наведені дані, а також можливість ефективного використання виділених діючих речовин пестицидних препаратів у різних промислових галузях визначило розробку реагентних методів вилучення тетра-

метилтіурамдисульфіда із пестицидних препаратів Тіурам та Фентіурам, як найбільш поширених залишкових кількостей непридатних сірковмісних препаратів.

У зв'язку із вищезазначеним можна вважати, що у роботі сформульоване актуальне науково-практичне завдання, що пов'язане зі зниженням техногенного впливу на людину та довкілля сірковмісних пестицидних препаратів шляхом їх реагентної переробки та повторним використанням продуктів цієї переробки у багатьох галузях промисловості.

Мета роботи полягала у зменшенні техногенного навантаження на людину та довкілля непридатними до використання і забороненими до застосування сірковмісними пестицидними препаратами шляхом їх реагентної переробки та дослідження перспективних напрямків повторного використання її продуктів.

РОЗДІЛ І

АНАЛІЗ СУЧАСНИХ МЕТОДІВ РЕАГЕНТНОГО ВИЛУЧЕННЯ ТЕТРАМЕТИЛТІУРАМДИСУЛЬФІДУ ІЗ СІРКОВІСНИХ ПЕСТИЦИДНИХ ПРЕПАРАТІВ ТІУРАМ І ФЕНТІУРАМ

1.1 Негативний вплив пестицидних препаратів на людину та довкілля

На території України накопичено значний об'єм непридатних до використання та заборонених до вживання пестицидних препаратів (Додаток А., табл. А.1). Остаточна їх кількість навіть на сьогоднішній день (не дивлячись на проведену інвентаризацію терміном на 01.01.2006 р.) не встановлена, що вказує на негативний стан їх обліку та зберігання. У більшості областей зафіксована лише загальна кількість пестицидів категорій «А», «Б» та «В», а їх товарна номенклатура взагалі відсутня, що значно ускладнює можливість їх переробки або термічного знешкодження. У Вінницькій області є чітка номенклатура всіх наявних пестицидних препаратів, що дає змогу їх класифікувати, переробляти та знешкоджувати (Додаток Б., табл. Б.1). Недбале зберігання пестицидних препаратів призвело до багаторазового перебільшення ГДК у ґрунтах Закарпатської та Черкаської областей та критичного стану в Сумській, Луганській, Донецькій та Дніпропетровській областях. При цьому найбільшу небезпеку складають заборонені, найбільш стійкі та найбільш токсичні хлорвісні пестицидні препарати. Найбільш часто в пробах ґрунту по залишковим концентраціям виявляються, зокрема такі пестициди: Трихлор - ацетат натрію (ТХАН) (88 % проб), Пента ПХП ПХК (83 %), Симазин (80 %), Алерокс і Атразин (74 %). Більш ніж у 50 % зразків ґрунту виявлена наявність ще 11 препаратів, в тому числі і сірковмісних, що вказує на критичний стан забруднення ґрунтів України залишковими кількостями пестицидів [1, 2, 218].

Наведені дані свідчать про те, що підвищення захворюваності населення України, яке характеризується регіональною диференціацією, пов'язане із загальним забрудненням довкілля, в якому пестицидна складова має значну частку. Так, за даними МОЗ України, відзначається суттєвий ріст кількості захворювання у Центральній та Північ-

но-Східній частинах України, де він перевищує середні показники, відповідно, на 8,2 і 3,5 % [23]. При цьому останнім часом різко підвищилась кількість алергенних, жовчнокам'яних захворювань, холангітів, холециститів в гострій та хронічній формах, що теж, цілком можливо, пов'язані з впливом ПП [3–5]. Крім того, необхідно відзначити, що пестицидні препарати можуть викликати злоякісні пухлини, хромосомні порушення, аномалії розвитку та інші захворювання [6–9]. В зв'язку з цим виникає нагальна потреба в знезараженні таких небезпечних сумішних токсичних хімічних речовин шляхом їх термічного розкладу [10, 11, 219], реагентної переробки [12, 23] або їх іммобілізації у полімерній матриці.

1.2 Фізико-хімічні та біохімічні властивості похідних дитіокарбамінової кислоти

Похідні дитіокарбамінової кислоти мають суттєву фунгіцидну та бактерицидну активність [24, 25]. Не дивлячись на велику кількість запатентованих сполук, особливо ефірів дитіокарбамінової кислоти, практичне використання знайшли лише солі цих кислот з різними металами [26, 27]. Багато із них використовуються як фунгіциди для боротьби з хворобами вегетації рослин, як протравники зерна та стерилізатори ґрунту, що діють на збуджувачів захворювання рослин, бур'янів та членистоногих. При цьому умови їх зберігання визначають принципову можливість проведення реагентної переробки (Додаток В., табл. В. 1).

Фунгітоксичність нерозчинних у воді солей дитіокарбамінової кислоти зменшується зі збільшенням числа атомів вуглецю в алкільному радикалі біля азоту.

В ряду алкілен-N,N-біс(дитіокарбамато) лужних металів, амонію або цинку, фунгіцидна активність знижується зі збільшенням числа метиленових груп між атомами азоту. Максимальну активність мають солі 1,2-етилєн-біс(дитіо-карбамінової) кислоти. Дисульфідиди, що отримують окисненням N-алкіл- і N,N-диалкілдитіокарбамінової кислоти, мають більшу активність, ніж солі вихідних дитіокарбамінових кислот [26].

Вважають, що фізіологічна дія похідних N-алкілдитіокарбаїнових кислот базується на перетворенні їх в ізотіоціанати, які досить реакційноздатні і можуть утворювати сполуки з різними життєво важливими центрами мікроорганізмів, тим самим порушуючи їх нормальну життєдіяльність.

В табл. 1.1 наведено дані, що характеризують фунгіцидну активність деяких солей N-алкілдитіоїнових та N,N-диалкіленбіс(дитіокарбаїнових) кислот [26].

Із солей дитіокарбаїнових кислот найбільше практичне значення мають солі N-метил-, N,N-диметилдитіокарбаїнової і етилен N,N-біс(дитіокарбаїнової) кислот. Раніше виробництво цих препаратів складало у різних країнах десятки тисяч тонн на рік. Особливо широке використання на основі означених натрієвих солей знайшли такі препарати, як цинеб, манеб, полікарбацин, манкоцеб, ТМТД. Ці препарати використовувались в різних композиціях для звичайного, малооб'ємного і ультрамалооб'ємного обприскування [28–30]. Солі етилен-N,N-біс(дитіокарбаїнової) кислоти використовували сумісно з системними фунгіцидами, такими як металаксил, бензімідазоліл-метилкарбамат (БМК).

Таблиця 1.1

Фунгіцидна активність похідних дитіокарбаїнової кислоти

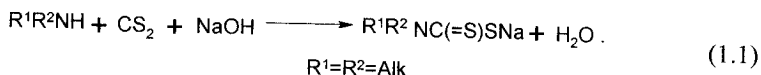
Формула речовини	Мінімальна концентрація, що викликає повне подавлення росту грибів, мг/л			
	<i>Botrytis cinerea</i>	<i>Penicillium italicum</i>	<i>Aspergillus niger</i>	<i>Rhizopus nigric</i>
$\text{CH}_3\text{NHC}(=\text{S})\text{SNa}$	10,0	10,0	50,0	200,0
$(\text{CH}_3)_2\text{NC}(=\text{S})\text{SNa}$	0,2	0,5	20,0	2,0
$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NC}(=\text{S})\text{SNa}$	200,0	200,0	200,0	1000,0
$\{ \text{CH}_2\text{NHC}(=\text{S})\text{SNa} \}_2$	0,1	0,1	0,5	20,0
$\{ (\text{CH}_2)_2\text{NHC}(=\text{S})\text{SNa} \}_2$	1,0	1,0	5,0	50,0
$\{ (\text{CH}_2)_3\text{NHC}(=\text{S})\text{SNa} \}_2$	2,0	2,0	5,0	100,0
$\{ (\text{CH}_2)_4\text{NHC}(=\text{S})\text{SNa} \}_2$	5,0	2,0	10,0	500,0
$\{ (\text{CH}_2)_5\text{NHC}(=\text{S})\text{SNa} \}_2$	10,0	10,0	100,0	1000,0
$[\text{CH}_3\text{NHC}(=\text{S})\text{S}]_2$	5,0	5,0	20,0	100,0
$\{ (\text{CH}_3)_2\text{NHC}(=\text{S})\text{S} \}_2$	0,2	0,2	10,0	2,0

Як фунгіциди для захисту вегетативних рослин, були також запропоновані різноманітні подвійні солі (головним чином, із цинком, марганцем і міддю), які являють собою ланцюгові полімери. При цьому необхідно відзначити, що більшість похідних дитіокарбаїно-

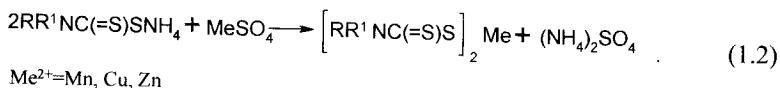
вої кислоти – помірно токсичні речовини для ссавців, однак деякі з них при тривалому вживанні кормів для худоби, що містять ці речовини, викликають негативні наслідки.

1.2.1 Солі N,N-диалкілдитіокарбамінової кислоти

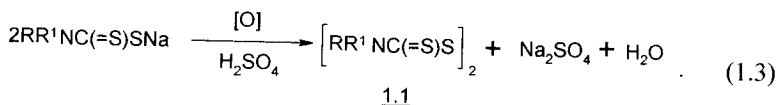
Солі N,N-диалкілдитіокарбамінових кислот практично з кількісним виходом утворюються при взаємодії вторинних амінів з сірковуглецем в лужному розчині [24–26, 97–99]:



Подальша взаємодія розчинних у воді лужних солей N,N-диалкілдитіокарбамінових кислот з водними розчинами солей цинку, марганцю, міді та інших металів приводить до утворення малорозчинних у воді метал-хелатів. При використанні амонієвих солей N,N-диалкілдитіокарбамінових кислот утворюються нерозчинні метал-хелати і сульфат амонію, який при концентруванні та виділенні можна окремо використовувати як азотовмісне добриво [27–28]:

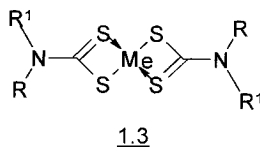
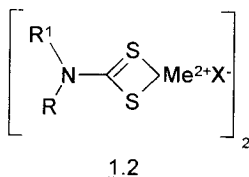


Більш активні фунгіциди 1.1 отримували окисненням солей N,N-диалкілдитіокарбамінової кислоти в присутності неорганічних кислот [26]:



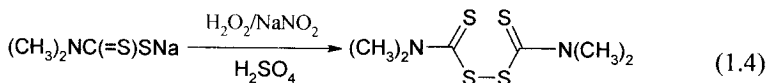
Для захисту рослин від хвороб знайшли широке застосування цинкова (цирам), залізна (фербам) і марганцева (марбам) солі N,N'-диметилдитіокарбамінової кислоти, (табл. 1.2). Найбільш високу фунгіцидну активність має цирам; ще більш активною є мідна(II) сіль, але вона не знайшла поширення як самостійний препарат.

Будову метал-хелатів металів на основі диалкілдитіокарбамінової кислоти в залежності від умов їх синтезу можна представити формулою 1.2 або 1.3 [31–33]:



Раніше в Україні, як протравлювач насіння, широко використовувався препарат ТМТД (тіурам, тіурам Д). Препарат при належних умовах зберігання може зберігатись практично необмежений час без деструктивних змін. Однак, тонка субстанція ТМТД у повітрі у вигляді порошу може утворювати вибухонебезпечні суміші [26].

ТМТД отримують окисненням солей N,N-диалкілдитіокарбамінових кислот пероксидом водню або нітритом натрію в кислому середовищі [26]:



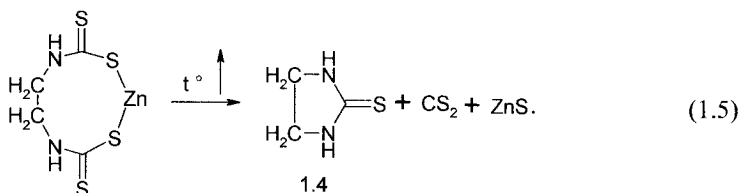
як це приведено для інших алкілпохідних на схемі (1.3).

ТМТД використовується самостійно як протравлювач насіння різних культур, а також у комбінації з іншими фунгіцидами. Прикладом такого комбінованого протравлювача насіння є Фентіурам, який включає 40 % ТМТД, 10 % 2,4,5-трихлорфенолята міді(II), 20 % γ-гексахлорциклогексану, а також сульфітно-лужну барду або емульгатор ОП-7/ОП-10 з вмістом до 100 % мас. Можливі і інші сумішеві препарати. Наприклад, фентіурам-молібдат, окрім відзначених компонентів, має у своєму складі до 8 % мас. молібдата амонію [26, 27].

1.2.2 Солі етилен-N,N'-біс(дитіокарбамінової кислоти)

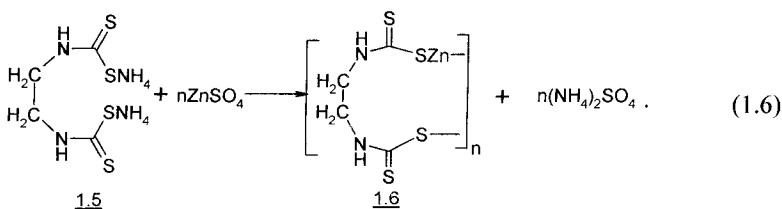
Серед інших препаратів, що приведені у табл.1.2, із солей етилен-N,N'-біс(дитіокарбамінової кислоти) треба відзначити «цинеб», який раніше дуже широко використовувався в сільському господарстві України.

Необхідно відзначити, що при наявності води (більше 4 % мас. води) та при дії світла цинеб може розкладатись за один рік зберігання більше ніж на 50 %. Тому для довшого зберігання рекомендується добре провітрюване приміщення та якомога нижча температура, відсутність вологості та використання стабілізуючих добавок MgO або MgCO_3 . При термічному розкладі цинеб може деструктувати до різних сполук і, перш за все, до сірковуглецю, сульфїду цинку і етилентіосечовини 1.4, [34,35]:



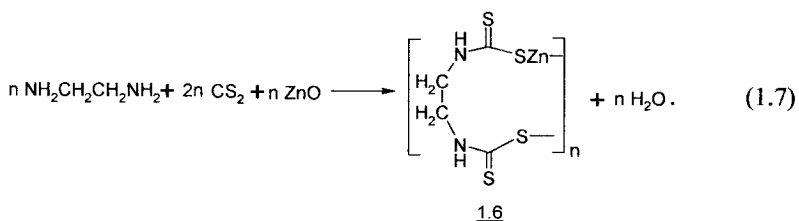
Цікаво відзначити, що метаболізм цинеба у біологічних об'єктах супроводжується утворенням таких же сполук з їх наступним окисненням. Відзначено, що, при використанні препарату у великих дозах, етилентіосечовина 1.4 може накопичуватись в рослинах, а при систематичному вживанні їжі, що має цю речовину, можуть виникати небажані віддалені наслідки. Разом з цим, етилентіосечовина в результаті окиснення відносно швидко переходить у етиленсечовину [35]. При дослідженні залишків цинебу і подібних сполук в результаті метаболізму в різних культурах встановлено, що вже за 7–15 діб етилентіосечовину не виявлено (при чутливості метода аналізу, що використовувався, 0,01 мкг/кг) [34,35].

Цинеб можна отримати осадженням із водного розчину етилен-N,N'-біс(дитіокарбамата) амонію 1.5 сульфатом цинку [26]



Реакцію (1.6) проводять в розведених розчинах (не більше 5–7 % мас.), так як із більш концентрованих розчинів осаджується більш високомолекулярна сполука, токсичність якої для грибів дещо нижча. Осад 1.6 відфільтровують, промивають водою, додавають наповнювач та поверхнево-активну речовину (ОП-7/ОП-10), а потім висушують у вальцевій або розпорошуючій сушарні. При цьому отримують дуже дрібний, тонкий порошок, що легко диспергується у воді. Необхідно мати на увазі, що висушування препарату не повинно проходити при температурі вище 120 °С, та не більше декількох секунд.

Цинеб можна отримати також із етилендіаміну, оксиду цинку та сірководню за схемою [26]



Реакцію проводять при 20–30°C протягом 4–6 годин та інтенсивному перемішуванні реакційної маси. Потім препарат виділяють і обробляють як і у попередньому варіанті його промислового отримання. Крім індивідуальних солей N,N'-етилен-біс(дитіокарбамінової кислоти), як фунгіциди, були розроблені ефективні сумішеві препарати на основі цинеба та інших складових: сірки, ТМТД, каптана, різних сполук міді. Наприклад, до складу одного з них входить 15 % мас. цинеба і 25 % мас. хлороксиду міді(II). Раніше активно використовувались і подвійні солі цинеба і пропінеба (полікарбацин, табл. 1.2), які до цих пір знаходяться в Україні у значних кількостях. Так, препарат полікарбацин випускався у вигляді змочувального порошку (70–90 % мас. діючої речовини) і використовувався у вигляді 0,2–0,5 % водної суспензії.

Таким чином, розглянуті фізико-хімічні та біохімічні властивості похідних карбамінової кислоти дають змогу зробити наступні важливі висновки:

розглянуті пестицидні препарати при належних умовах зберігаються практично без деструктивних змін, що дозволяє вилучити їх діючі речовини для повторного практичного використання;

при гідролізі у природних умовах, термічній або термоокислювальній деструкції похідні дитіокарбамінової кислоти виділяють цілий ряд високотоксичних речовин, перш за все, сірковуглець, що потребує обов'язкової їх реагентної переробки або інших методів знезараження.

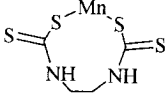
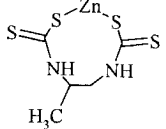
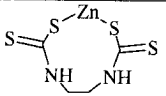
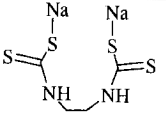
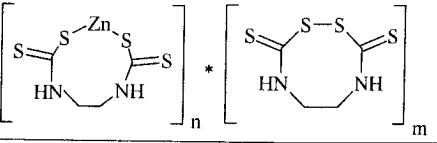
1.3 Реагентні методи вилучення діючих речовин із непридатних до використання та заборонених до вживання пестицидних препаратів

Реагентні методи передбачали вилучення діючої речовини, як правило, з концентрацією, що перевищує 40–50 % мас., з метою їх повторного використання у різних технологічних процесах (металургійних, машинобудівних, переробки пластичних мас, газо- та нафтодобування). Повторне використання вилучених хімічних речовин визначило перспективні класи сполук, які зараз найбільш досліджені: похідні хлорвмісних карбонових кислот; пестицидні препарати, до складу яких входять заміщені *сим*-триазини та похідні тіо- і дитіокарбамінових кислот.

Відзначені концептуальні положення не дозволяють віднести до реагентних методів знезараження пестицидних препаратів хімічні технології, де використовують термічне, термоокислювальне або електрохімічне окиснення [36, 37]. Так, наприклад, розроблено спосіб переробки пестицидних препаратів шляхом введення їх до складу скляної шихти з подальшою обробкою при температурі 1000–1500 °C протягом 1–8 годин [38]. Сумішні хлор-, сірко-, фосфор- та азотовмісні пестициди утворюють при цьому леткі високотоксичні продукти розкладу (сірчистий газ, сірководень, хлористий водень), а сам спосіб фактично можна віднести до найбільш поширеного методу знешкодження високотоксичних речовин – спалювання або термічного розкладання.

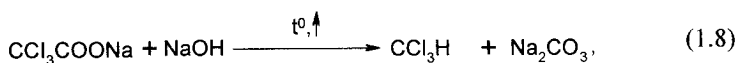
Таблиця 1.2

Солі етилен-N,N-диметилдитіокарбамінової кислоти, що використовувались як фунгіцидні препарати

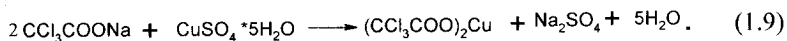
Формула	Хімічна назва	Назва препарату	T _{пл} , (з розкл.), °C	ЛД ₅₀ , мг/кг
	N,N'-етилен- біс(дитіокарбамат) марганцю(II)	Манеб, (дитан М-22)	> 50–60	6750
	N,N'-(пропілен-1,2)- біс(дитіокарбамат) цинку	Антракол, (пропінеб)	160	8500
	N,N'-етилен- біс(дитіокарбамат) цинку	Цинеб, (дитан Z-78)	140–160	5200
	N,N'-етилен- біс(дитіокарбамат) натрію	Набам, (парпет)	160	395
	N,N'-етилен- біс(дитіокарбамат) цинку + N,N'-етилен- біс(тіокарбамоіл)дисульфід	Полікарбацин, (полірам)	120	6600

Подібний спосіб знезараження високотоксичних речовин, включаючи пестициди, полягає в термічному їх розкладі в масі глини [39], або термічному розкладанні хлорвмісних вуглеводнів при температурі 400–600 °С на каталізаторі, що містить метали підгрупи заліза, до хлористого водню, вуглецю та водню [40], або до рідкофазного знешкодження пестицидних препаратів фенокисьного ряду (2М-4ХМ; 2М-4Х та суміші 2М-4Х і 2,4-Д), за рахунок анодного окиснення (густина струму $I_a \leq 1 \text{ А/см}^2$) при температурі $> 40 \text{ }^\circ\text{С}$, при інтенсивному перемішуванні з отриманням продуктів окисної деструкції пестицидів [41]. Інші багаточисельні технологічні способи термічного знезараження високотоксичних органічних речовин та їх сумішей приведено в монографії [10].

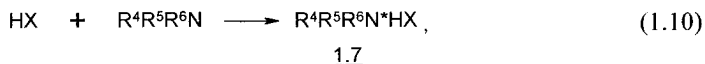
Реагентні методи вилучення похідних хлорвмісних карбонових кислот досліджені найбільш детально на основі пестицидного препарату ТХАН [13, 22, 23, 42–44]. При цьому було досліджено дикарбоксилювання ТХАН з виходом кінцевого хлороформу 72 % мас. [22]:



або утворенням мідної(II) солі трихлороцтової кислоти за схемою:

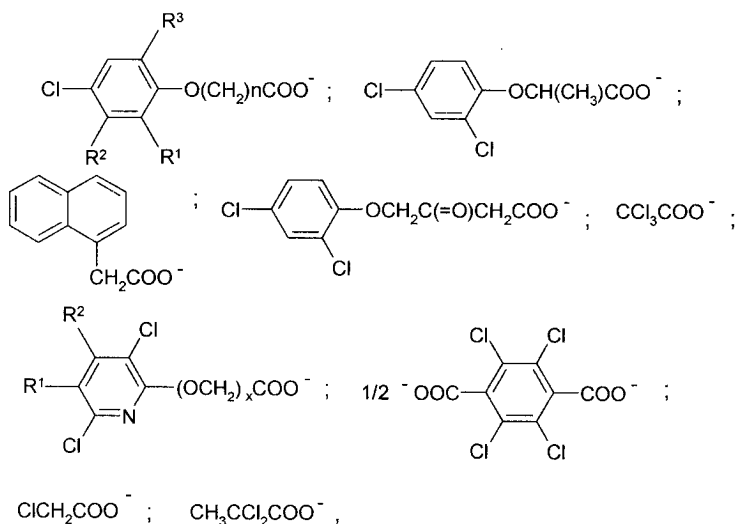


В роботі [16] досліджено процес реагентної переробки пестицидних препаратів груп А, В та С, як похідних арилокси-, арил-, алкіл карбонових кислот, які попередньо обробляли водою або органічним розчинником, фільтрували реакційну суміш, а потім на фільтрат діяли розчином мінеральної або органічної кислоти НХ з концентрацією 5-80 % мас. та цільовим виділенням кінцевих продуктів, які нейтралізовували амінами загальної формули $\text{R}^4\text{R}^5\text{R}^6\text{N}$ відповідно рівнянню:



1.7

де $R^4 = R^5 = R^6 = H$; $R^4 = H$, $R^5 = H$, $R^6 = CH_2CH_2OH$, CH_3 , C_2H_5 , C_4H_9 , Alk ; $Alk = C_{14}H_{29}-C_{18}H_{37}$; $R^4 = H$, $R^5 = R^6 = CH_2CH_2OH$, CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , C_4H_9 ; $R^4 = R^5 = R^6 = CH_2CH_2OH$, CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , C_4H_9 , а отримані сполуки складу 1.7 виділяли в твердому стані або у вигляді водних, водно-органічних або органічних розчинів з концентрацією 10–90 % мас., причому мінеральна кислотна складова була представлена таким чином: $HX = HCl$, $1/2 H_2SO_4$, $1/3 H_3PO_4$, HNO_3 . При цьому аніон хлорорганічної кислоти X^- складав:



де $R^1 = H$, Cl , CH_3 , OCH_3 ; $R^2 = H$, Cl , NH_2 ; $R^3 = H$, Cl ; $n = 1-3$; $x = 0-1$.

Реагентний переробці підлягали пестициди:

група А: «ТХАН» (трихлорацетат натрію) – трихлорацетат амонію – «далапон» («пропінат») – монохлорацетат натрію (або кальцію) [45];

група В: «2,4-Д» – «2,4-ДМ» – «тордон» («піклорам») – «2-М-4Х» – «2-М-4ХМ» – «2-М-4ХП» – «хлорфенак» («фенак») – «дихлорпропан» – «ану» – «4-ХФУК» – «амібен» – «банвел-Д» – «гарлон» («дауко-2,3,3-трихлорпір») [26,27] ;

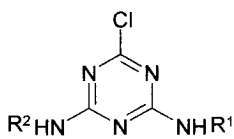
група С: «хлорфенак-На-сіль» – «4-ХФУК На-сіль» – «банвел-Д-На-сіль» [27].

В роботі [18] досліджено процес реагентної переробки означених в [16] похідних хлорвмісних карбонових кислот груп А, В, С. Лише їх обробку проводили спочатку розчином мінеральної або органічної кислоти HX , концентрації 3,0–75 % мас., а потім гідрокарбонатами металів $aMe(OH)_2 \cdot bMeCO_3$, $Me(OH)_2$, з отриманням солей складу $MeY_2 \cdot nH_2O$, де $Me^{2+} = Ni, Cu, Co, Zn, Mn$; $X^- = Cl, 1/2SO_4^{2-}, NO_3, CH_3COO$.

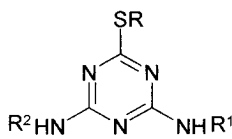
В роботі [19] досліджено процес реагентної переробки відмічених у роботах [16] похідних хлорвмісних карбонових кислот груп А, В, С, лише їх обробку проводили у дві стадії. Як реагенти застосовували водний, водно-спиртовий або спиртовий розчин лугу $NaOH$ або KOH концентрацією 5–50 % мас., або M_2CO_3 ($Me = K, Na$), а по другій стадії – розчин солей металів загальної формули MeX_2^- з концентрацією 5–60 % мас. з послідовним виділенням кінцевих солей $MeY_2 \cdot nH_2O$, де $Me^{2+} = Ni, Cu, Co, Zn$; $X^- = Cl, 1/2SO_4^{2-}, NO_3, CH_3COO$.

Реагентні методи вилучення заміщених сим-триазинів ретельно досліджені на пестицидних препаратах Атразин та Зеазин-50 [23, 46]. Виділення діючої речовини (2-хлор-4-етиламіно-6-ізопропіламіно-1, 3, 5-триазину) проводили шляхом її відмивання хлороводною кислотою 7, 5 % мас. від наповнювачів у складі препаративної форми пестицида [23].

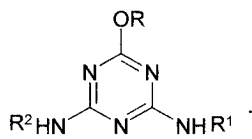
В роботі [17] авторами досліджено спосіб переробки пестицидних препаратів на основі заміщених сим-триазинів, який включав їх реагентну переробку під дією водного розчину кислоти HX концентрації 5–40 % мас. при температурі 20–100°C протягом 0,5–2,0 годин, з послідовною фільтрацією нерозчинного залишку з отриманням заміщених сим-триазинів 1.8–1.10:



1.8



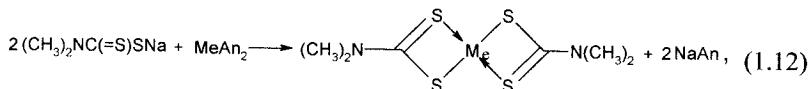
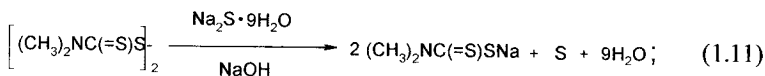
1.9



1.10

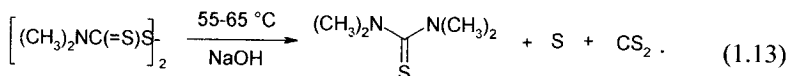
Реагентні методи вилучення похідних дитіокарбамінових кислот були досліджені спочатку на пестицидному препараті Тіурам [47].

При цьому пестицидний препарат обробляли сульфідно-лужним розчином з концентрацією лугу 8–12 % мас. при температурі 55–65 °C протягом 20–30 хвилин з послідуною обробкою реакційної маси еквівалентною кількістю солі металу згідно схемі:

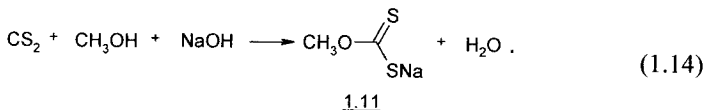


де $\text{Me}^{2+} = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Mn}, \text{Fe}$; $\text{An}^- = \text{NO}_3, \text{Hal}, 1/2\text{SO}_4^{2-}$.

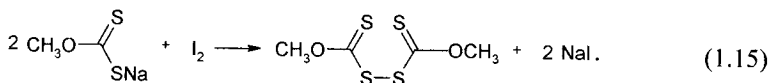
Авторами відзначено, що в цих умовах можливе проходження небажаної побічної реакції:



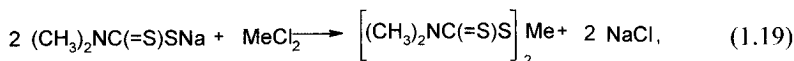
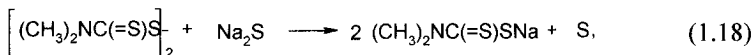
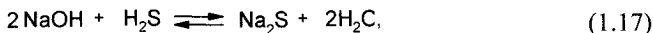
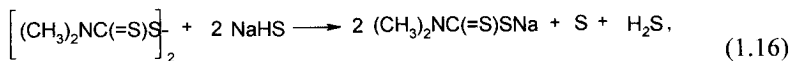
Перебіг реакції (1.13) фіксували кількісно, поглинаючи виділений сірковуглець метанольно-лужним розчином гідроксиду натрію з утворенням ксантогената 1.11:



В подальшому спиртово-лужний розчин ксантогената 1.11 відтитрували спиртовим розчином йоду:



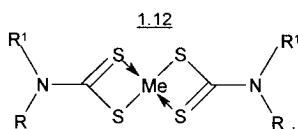
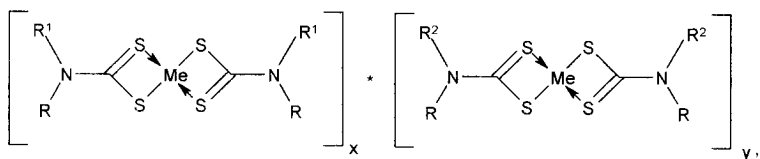
В роботі [48] досліджено спосіб регенерації токсичного технічного тиураму відпрацьованими лужно-сульфідними розчинами нафтопереробних заводів. При цьому технічний тиурам, як складова частина, може входити в сумішні пестицидні препарати. Сама реакція проходить в декілька стадій:



де $\text{Me}^{2+} = \text{Cu}, \text{Zn}$.

Необхідно відзначити ефективність запропонованої методики знезараження двох високотоксичних відходів при їх сумісній взаємодії та утворення метал-хелатів міді(II) та цинку з їх можливим подальшим використанням в гумово-технічній промисловості [49, 50].

В роботі [20] значно розширені технічні можливості утилізації пестицидних препаратів згідно запропонованим в роботі [48] принципових можливостей. Так, запропоновано спосіб реагентної переробки пестицидних препаратів, до складу яких входять тіурамдисульфіди, дитіокарбамати та інші сірковмісні діючі речовини з метою отримання малотоксичних корисних речовин та їх можливого повторного використання. При цьому багатокомпонентний пестицидний препарат, до складу якого входить тетраметилтіурамдисульфід або його похідні обробляють сульфідом натрію з подальшою обробкою реакційної маси еквівалентною кількістю солі перехідного металу MeX_2 з утворенням відповідних диметилдитіокарбаматів металів або їх сумішей загальних формул 1.12 та 1.13:



1.13

де $R = R^1 = R^2 = CH_3$; $R = H, R^1 = R^2 = CH_3$; $R + R^1 = R + R^2 = -(CH_2)_{2/2}^-$; $x = 1-10$; $y = 1-6$; $Me^{2+} = Cu, Zn, Co, Ni, mn$; $X^- = Cl, OAc, 1/2SO_4^{2-}$.

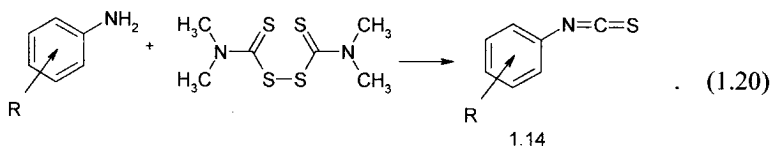
При цьому авторами був використаний наступний ряд відновників: $Na_2S \cdot 9H_2O$; Na_2S_z ($z = 1,5-8$); $Na_2S_2O_4$; Na_2SO_3 ; $Na_2S_2O_3$, а для пестицидної складової були досліджені наступні три групи:

перша група – «ТМТД» – «ЕТМС» – «ЕТДС» – «карбатіон» – «набам» (парцет), [27, 45];

друга група – «фентіурам» – «пентатіурам» – «вітатіурам» – «сероцин», [27, 45];

третья група – «цинеб» – «хомецин» (купрозан) – «полікарбоцин» – «цирам» – «полімарцин» – «поліхом» – «дітан» (купромікс) – «дітан-45» – «антракол», [27, 45].

Оригінальні дослідження по реагентному вилученню діючих речовин заборонених пестицидних препаратів були проведені під керівництвом акад. Лозинського (ІОХ НАН України). Так, на основі ТМТД, у якого значно прострочено термін зберігання, і різних ароматичних амінів відпрацьована технологія отримання ароматичних ізотіоціанатів 1.14, [203]:

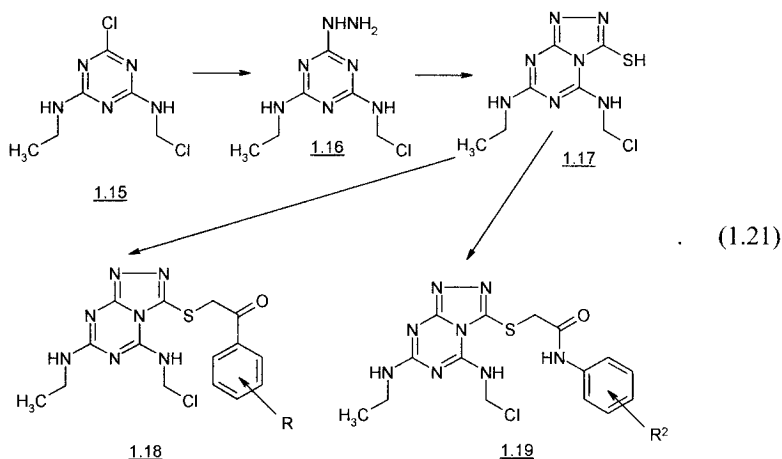


1.14

Враховуючи, що існуючі методи синтезу останніх базуються на використанні сильно отруйних тіофосгену або сірковуглецю, стає зрозумілим не лише економічний, а й екологічний ефект цих розробок.

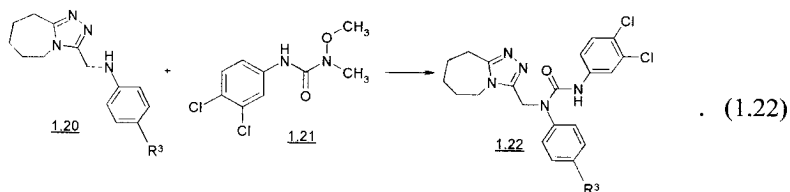
Із іншої діючої речовини гербіциду Симазин 1.15 цими ж авторами синтезовано ряд похідних [1,2,4]триазоло[4,3a][1,3,5]триазина 1.18, 1.19, [203].

Останні дві сполуки були досліджені на біоактивність в Інституті фармакології і токсикології АМН України. Показано, що сполуки даного ряду інгібують каррагениновий набряк більше ніж на 60 %. Це дозволило включити їх в групу перспективних препаратів для поглибленого вивчення та створення на їх основі нових вискооефективних протизапальних препаратів.

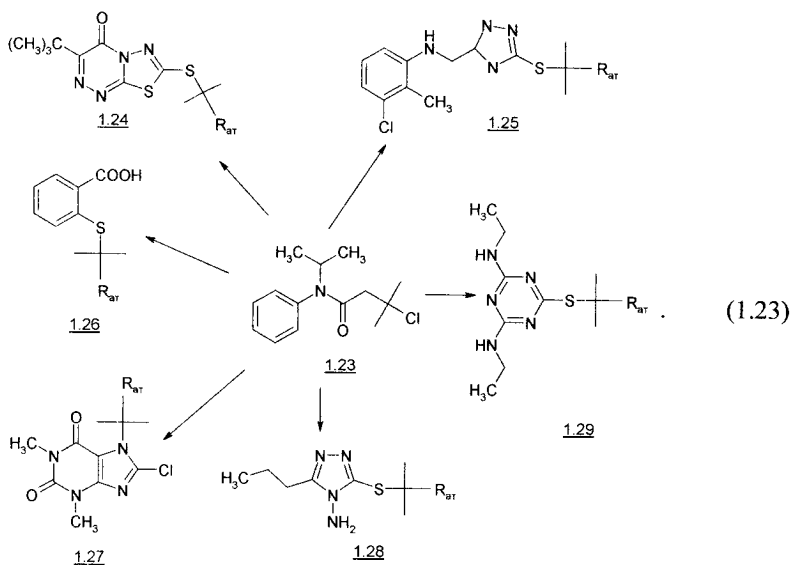


Ці ж автори показали, що N-метил - N'-метокси-N'-(3, 4-дихлорфеніл) сечовина (діюча речовина забороненого гербіциду Лінурон 1.21) реагує з первинними і вторинними амінами та гетероциклічними амідинами з утворенням заміщених 3, 4-дихлоркарбамінової кислоти і виділенням N,O-диметилгідроксиламіна. Таким чином, 1.20 може бути вихідною речовиною як для отримання відомих біологічно акти-

вних сполук, так і нових похідних 3, 4-дихлоркарбаїнової кислоти 1.22, [203]:



Виходячи із діючої речовини гербіциду Рамрод 1.23, були синтезовані різноманітні S- і N-вмісні гетероциклічні системи 1.24–1.29, [203]:



Серед похідних, які мають структурний фрагмент Рамрода 1.23, знайдені сполуки, що проявляють біоцидні властивості по відношенні до асоціації сульфатредукуючих бактерій, які є домінуючим фактором мікробноіндукованої корозії металів.

Таким чином, розглянуті нами методи реагентного вилучення діючих речовин пестицидних препаратів вказують на принципову можливість проведення таких розробок, на їх доцільність при повторному практичному використанні, перш за все, в хімічній технології, машинобудуванні, металургійній, гірничодобувній та нафтогазовій промисловості.

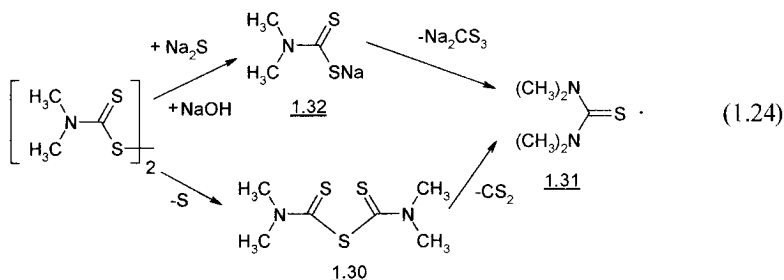
1.4 Хімічні перетворення вилученого із пестицидних препаратів Тіурам та Фентіурам тетраметилтіурамдисульфід

Виділений із непридатних до використання пестицидних препаратів Тіурам та Фентіурам тетраметилтіурамдисульфід (ТМТД) активно взаємодіє з іншими хімічними сполуками, утворюючи при цьому перспективні матеріали для повторного їх використання в різних технічних та промислових галузях [14, 23, 26, 49–53].

Принциповим при цьому є положення, що повторне використання виділених діючих речовин можливе, перш за все, в технічних сумішах, що використовуються у гірничодобувній, металургійній, нафтохімічній та машинобудівній галузях України [96].

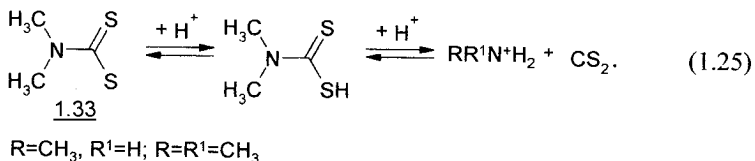
1.4.1 Кислотно-основні, окисно-відновні та інші хімічні перетворення тіурамів

Хімічні перетворення тіурамів досить складні і, перш за все, це позначається на кислотно-основних та окисно-відновних властивостях в залежності від хімічної активності реагента та pH середовища. Так, ТМТД при дії помірної температури [54, 55] або сульфідно-лужного розчину утворює тетраметилтіосечовину 1.31, сірководень та сірку:

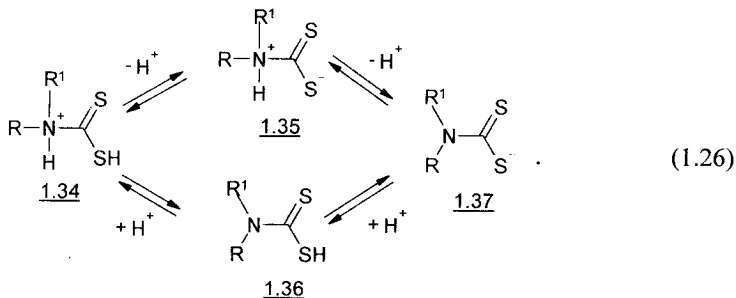


Дія помірної температури приводить до диспропорціювання ТМТД та утворення сірки, сульфідіду 1.30, а при дії сульфідно-лужного розчину – до окиснення ТМТД з утворенням диметилдитіокарбамата натрію 1.32. В залежності від умов, реакцію можна зупинити на стадії утворення диметилдитіокарбамата натрію [47, 48] або тетраметилтіурамсульфіда 1.30 [54, 55].

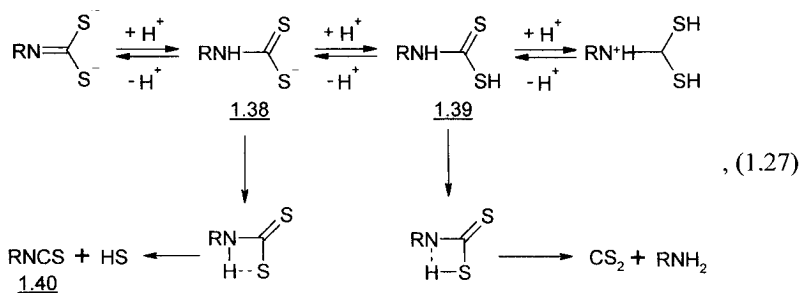
Іншими авторами встановлено, що первинні та вторинні дитіокарбамати 1.33 під дією мінеральних кислот розщеплюються по зв'язку C–N на сірковуглець та амін [56]



А сама схема існування різних форм дитіокарбаматів в залежності від pH середовища може бути приведена таким чином [52]:

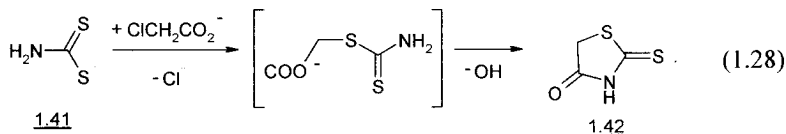


Цікаво, що процес протонування N-монозаміщених дитіокарбаматів кислот (схема 1.27), на відміну від N,N-дизаміщених дитіокарбаматів кислот (схема 1.26), та їх розкладання у кислому середовищі (схема 1.25) проходить дещо інакше. Так, Такамі показав, що процес протонування N-монозаміщених дитіокарбаматів проходить за наступною схемою:

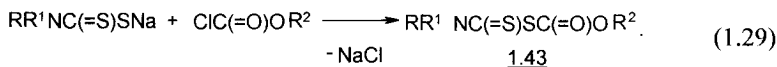


а сполуки 1.38 та 1.39 можуть за рахунок внутрішньомолекулярного елімінування утворювати, відповідно ізотіоціанати 1.40, або амін та сірковуглець [57].

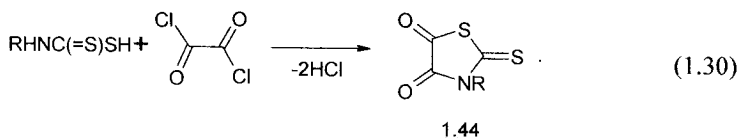
Нуклеофільні властивості дитіокарбамат-аніона 1.41 проявляються у його здатності реагувати з алкілгалогенідами з утворенням дитіокарбаматів. Ці властивості були використані при синтезі роданіна 1.42 [58]



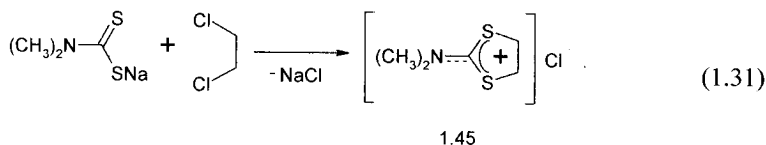
Змішані ангідриди 1.43 утворюються при взаємодії дитіокарбаматів з алкіл-хлорформіатами за схемою [59].



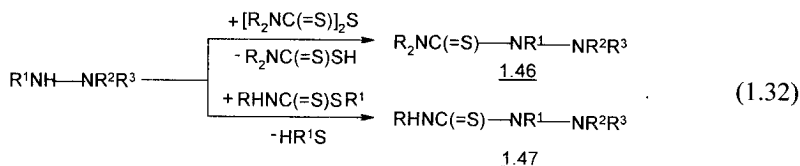
При взаємодії N-монозаміщених дитіокарбаматів з оксалілхлоридом утворюється 3-заміщені 2-тіоксо-1,3-тіазолідініони-4,5 1.44 [60].



Взаємодія N,N-диметилдитіокарбамата натрію з 1,2-дихлоретаном приводить до утворення солі 1,3-дитіоланію 1.45. Реакцію проводили в полярному розчиннику [61].



Крім того, дитіокарбамати і тіурамдисульфіді використовують для синтезу заміщених тіосечовин 1.46 та тіосемікарбазидів 1.47 [62, 63].



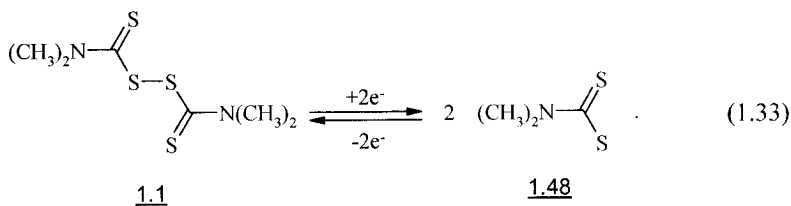
Приведені в підрозділі 1.4 хімічні перетворення похідних дитіокарбамінової кислоти вказують на високу реакційну спроможність хімічних сполук цього класу та принципову можливість отримання інших сполук, використовуючи вихідний ТМТД, виділений із пестицидних препаратів Тіурам та Фентіурам.

1.4.2 Реакції комплексоутворення

Комплексоутворюючі властивості тіурамдисульфідів детально викладено у багатьох монографіях та оглядових статтях [52, 64, 65]. Констатується, що в аналітичній практиці вони використовуються, головним чином, для селективного визначення міді [66–67] та концентрування, розділення і екстракційного вилучення багатьох благородних та рідкоземельних металів [65]. При цьому головна увага,

безперечно, приділялась центральному іону метал-хелатів – його ступеню окиснення, лігандному оточенню та просторовій будові [68–78].

З іншого боку, склад та будову утворених комплексних сполук, в першому наближенні, визначає будова самого ліганду. Тобто, при дослідженні реакції комплексоутворення тіурамдисульфідів необхідно на першій стадії визначитись із можливим проходженням окисно-відновної реакції за схемою (1.33), а потім – за реакцією утворення відповідних комплексних сполук:



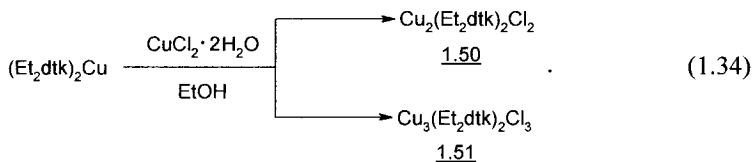
Виходячи із останнього посилення, комплексоутворення солей металів та тіурамдисульфідів доцільно розглянути, виходячи із можливості останніх виступати в окисненій 1.1 або відновленій 1.48 лігандних формах.

Реакції відновлення тіурамдисульфідів: 1.1 → 1.18. При взаємодії ТМТД, розчиненого у хлороформі, з надлишком порошку міді спочатку утворюється комплексна сполука міді(I), (жовте забарвлення), а потім – комплексна сполука міді(II), (коричнєве забарвлення) наступного складу $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NC}(=\text{S})\text{S}]_2\text{Cu}$ з $T_{\text{пл}} = 192\text{--}193^\circ\text{C}$, [79]. Подібний комплекс був отриманий зустрічним синтезом, виходячи із диетилдитіокарбамата натрію і сульфату міді [80].

Взаємодією ТМТД, розчиненого у хлороформі або бензолі, з водною суспензією металічного порошку міді [79], оксидів металів [81] або солей перехідних металів [82] отримані метал-хелати загальної формули $(\text{CH}_3)_2\text{NC}(=\text{S})\text{SMe}^I$, ($\text{Me}^I = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$), [82, 83]. Нагрівання цинкового пилу з ТМТД при температурі 140°C призводить до утворення $[(\text{CH}_3)_2\text{NC}(=\text{S})\text{S}]_2\text{Zn}$, яка дуже легко сублімується [69].

В роботі [84] встановлено, що кип'ятіння бензольного розчину ТЕТД з порошком міді призводить до утворення змішаних комплексів диетилдитіокарбаматів Cu(I) та Cu(II).

Цікаво відзначити, що значно пізніше в роботі [73] були отримані поліядерні металічні комплекси наступного складу $\text{Cu}_2(\text{Et}_2\text{dtk})_2\text{Cl}_2$ та $\text{Cu}_3(\text{Et}_2\text{dtk})_2\text{Cl}_3$. Комплексні сполуки синтезували за реакцією



Комплекс 1.50 має у своєму складі симетричні «хлормісткові» димери, які легко асоційовані через Cu–Cl (2,874 Å) і Cu–S (2,882 Å) взаємодію, утворюючи дискретні центросиметричні тетрамерні одиниці. Відстань Cu(1)–Cu(2) дорівнює 3,348 Å. Кожний атом міді п'ятикоординований і представляє собою квадратно-площинну піраміду.

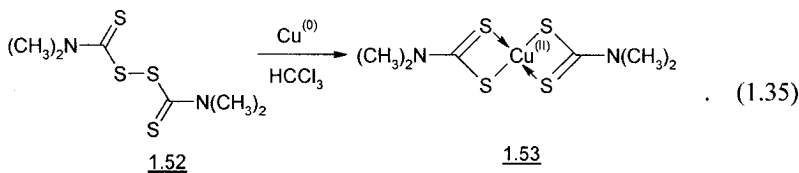
Згідно даним рентгеноструктурного аналізу, сполука 1.51 представляє собою полімерний центросиметричний димер $\text{Cu}_2(\text{Et}_2\text{dtk})_2\text{Cl}_2$ та центросиметричну молекулу $\text{Cu}_4(\text{Et}_2\text{dtk})_2\text{Cl}_4$, що пов'язані між собою Cu–S зв'язками в альтернативному лінійному порядку. Геометрія димерного фрагмента дуже подібна до комплексу 1.50. Однак, тетрамерна комірка являє собою інший, новий, змішано-валентний $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ кластер. В ньому Cu(3) має типову квадратно-пірамідальну стехіометрію $d^9\text{Cu}^{\text{II}}$ атомів. В той же час, біля Cu(2) добре визначена геометрія тетраедра, що відповідає конфігурації $d^{10}\text{Cu}^{\text{I}}$ атомів. Утворення змішановалентного тетрамерного ланцюга комплексу 1.50 легко спостерігати, до речі, візуально. Відновлення центросиметричних іонів Cu(II) до тетрамерних атомів Cu(I) проходить із втратою термінальних (Et_2dtk) -лігандів та реалізацією переходу $\text{Cu}(2) \rightarrow \text{S}(21)$. Тетраедрична геометрія координованого Cu(2) доповнюється таким чином координацією S-атома, ліганда в $\text{Cu}_2(\text{Et}_2\text{dtk})_2\text{Cl}_2$ -димері. При цьому зв'язок Cu–Cu має наступні характеристики: Cu(1) – Cu(1)^a 3,267 Å в компле-

ксі 1.50; Cu(1) – Cu(2) 3,101 Å; Cu(2) – Cu(3) 3,239 Å; Cu(2) – Cu(3) 3,171 Å в комплексі 1.51.

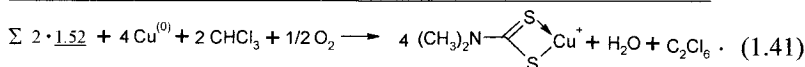
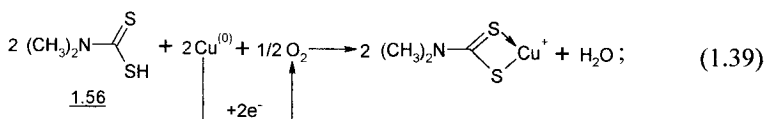
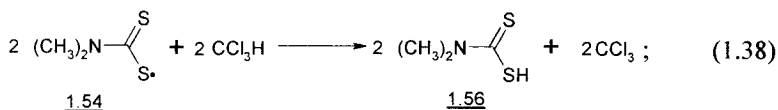
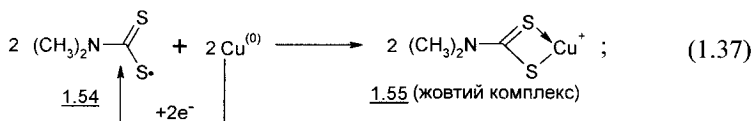
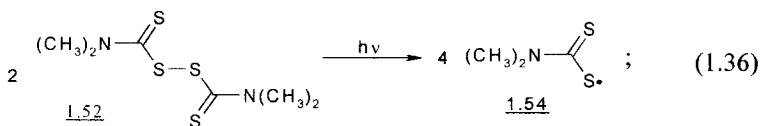
Таким чином, можна констатувати, що детальне дослідження таких комплексів дає не лише нові синтетичні підходи при їх отриманні, а і нові їх фізичні властивості – можливість проявляти анізотропні електричні і магнітні властивості.

Інший аспект хімічної взаємодії металів різного ступеня окиснення Me(0, I, II) з тіурамами та дитіокарбаматами стосується того, що при цьому автори значної кількості робіт не враховують роль органічного розчинника реакції комплексоутворення та не розглядають навіть теоретично можливий механізм таких взаємодій. Враховуючи те, що комплекси міді різного ступеня окиснення з дитіокарбаматами представляють найбільший практичний інтерес, ми намагались узагальнити отримані раніше наукові дані в цій галузі.

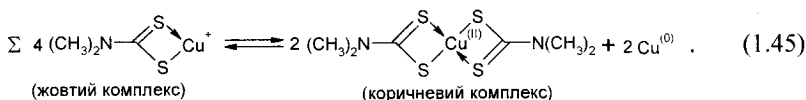
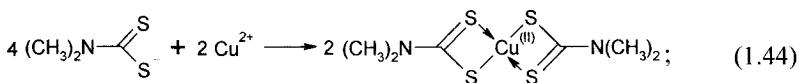
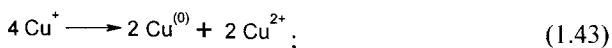
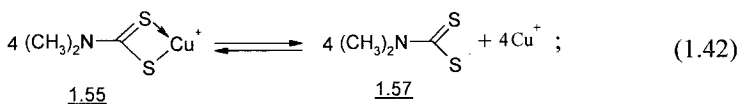
Так, в роботі [75] встановлено, що мідний порошок при фотометричному опромінюванні ТМТД в хлороформі утворює біс(N,N-диметилдитіокарбамато) міді(II), 1.53 за схемою



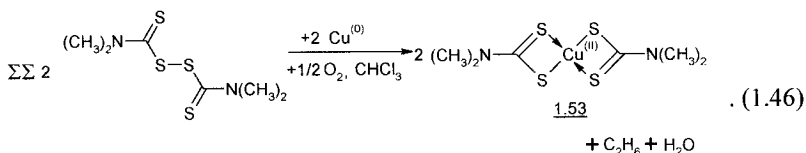
Автори не розглядають можливий механізм реакції та роль хлороформу як розчинника в даному хімічному перетворенні, а лише констатують, що при світлоізоляції реакція не відбувається, що, без сумніву, вказує на її радикальний механізм, а зміну відносно низької швидкості реакції на початку до швидкості при наступному проведенні реакції – на стадійний характер хімічних перетворень. Ми вважаємо, що низька початкова швидкість реакції визначається утворенням (N,N-диметилдитіокарбамато) міді(I), 1.55 (як це спостерігали автори роботи [74, 76]); при цьому 1^а стадія (повільна, лімітуюча):



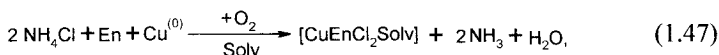
Наступне швидке перетворення $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+}$, мабуть, пов'язане з диспропорціонуванням одновалентної міді та її каталітичним характером. Такі хімічні перетворення $\text{Cu}^0 \rightarrow \text{Cu}^+$ (реакція Гаттермана) і $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ (реакція Зандмейера) в органічній хімії відомі [85]:

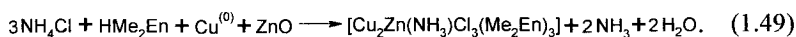
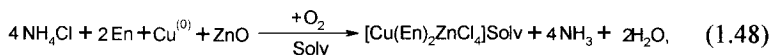


Якщо скласти рівняння реакцій (1.41) та (1.45), то отримаємо загальну схему утворення комплексу 1.53



Очевидно, що роль хлороформу на першій стадії реакції визначається утворенням радикала водню і його рекомбінацією з дитіокарбаматним радикалом до N,N-диметилдитіокарбамінової кислоти 1.56. Цікаво відзначити, що подібна хімічна поведінка порошку міді в реакціях комплексоутворення зараз активно досліджується Кокозем в приведених нижче системах [86–88]:





При цьому кисень повітря виступає як окисник (замість тіураму 1.52 в реакції 1.35), а сіль амонія – як джерело протонів (замість диметилдитіокарбамінової кислоти 1.56) для зв'язування відновленого аніона кисню до води. В приведених роботах відзначається, що в залежності від природи розчинника утворюються комплекси різного складу, проте автори відводять їм лише формальну роль, не розглядаючи при цьому специфічного сольволізу в приведених вище системах (1.47)–(1.49). Досліджені у роботах [92–94] розчинники CH_3OH , ДМСО, ДМФА, як ми пропонуємо, можна віднести по шкалі Снайдера до II–III класу хімічної селективності (табл. 1.3), що мають при цьому превалюючу реакційну здатність відносно утворених комплексних сполук: $E_t = 43,8\text{--}55,5$ ккал/моль. Хлороформ (реакція 1.46) відноситься до VIII класу хімічної селективності розчинності (табл. 1.3) і достатньо легко утворює як трихлорметильний аніон при дії основ, так і трихлорметильний радикал при дії N,N-диметилдитіокарбамат-радикалу [89]. Така ж специфічна сольватація хлороформу була встановлена в роботі [90] при дослідженні взаємодії тіоамідних метал-хелатів CuL_2 з хлористим ацетилом.

До найважливіших фізичних властивостей розчинників (табл. 1.3) нами віднесені – діелектрична проникність (ϵ) і дипольний момент (μ). Відомо, що діелектрична проникність (ϵ) і дипольний момент (μ), як кількісні характеристики полярності, змінюються в ряду розчинників не паралельно і встановити задовільну їх кореляцію із сукупністю міжмолекулярних (іонних, іон-дипольних та диполь-дипольних) взаємодій між розчиною речовиною і розчинником дуже складно, в зв'язку з чим в першому наближенні використовують емпіричний параметр полярності розчинників Діброта і Рейхарда (e_r), розрахований при 25 °С. Хімічні властивості розчинників представлені в табл. 1.3 донорним ($\text{DN}_{\text{SbCl}_5}$) і акцепторним (AN) числами, а також їх

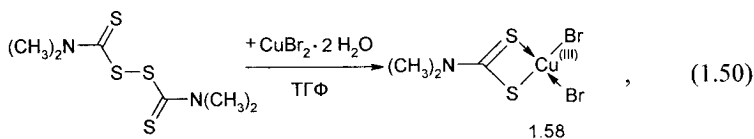
селективністю, для чого використовувались класи селективності, визначені Снайдером.

Таблиця 1.3

Фізико-хімічні властивості розчинників

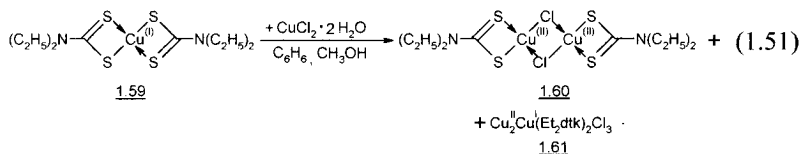
№	Розчинник	Фізичні властивості			Хімічні властивості		
		E_T , ккал/моль	ϵ^{20°	$\mu_D^{25^\circ}$	Клас по Снайдеру	DN_{SbCl_5} [94]	AN , [93]
1.	Вода	63,1	78,50 ⁹²	1,84 ⁹²	VIII	18,0	54,8
2.	Метанол	55,5	32,63	1,66	II	19,1	41,5
3.	Етанол	51,9	24,30	1,68	II	19,5	37,1
4.	Оцтова кислота	51,2	6,15	0,83	—	15,0	52,9
5.	Диметилсульфоксид	45,0	49,00 ⁹²	3,96 ⁹²	III	29,8	19,3
6.	Диметилформамід	43,8	36,70	3,86	III	30,9	16,0
7.	Ацетон	42,2	20,70	2,72	VI	17,0 ⁹¹	12,5
8.	Хлороформ	39,1	4,81	1,15	VIII	—	—
9.	Тетрагідрофуран	37,4	2,66 ⁹²	1,71 ⁹²	VIII	20,0	8,0
10.	Діоксан	36,0	2,21	0,45	VI	14,8	10,8
11.	Бензол	33,0	2,28	0,00	VII	3,5	8,2
12.	Сірковуглець	—	2,64	0,00	—	—	—

В роботі [78] при взаємодії тіураму і хлорида міді(II) використовувався як розчинник тетрагідрофуран



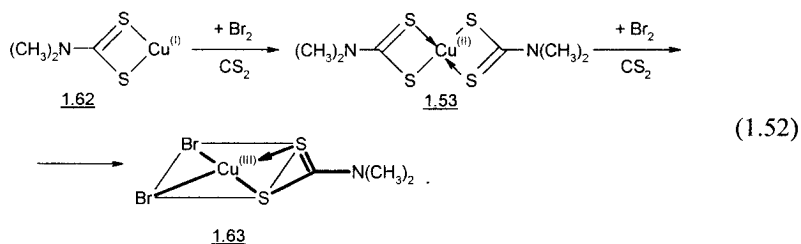
який за своїми фізико-хімічними властивостями (клас по Снайдеру VI, $AN=8,0$) дуже близький до хлороформу (перетворення $\text{Cu}^0 \rightarrow \text{Cu}^{2+}$, реакція (1.47)). Тому логічним виглядає встановлений у роботі [78] перехід $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{3+}$.

Розглянуті реакції (1.47), (1.48), (1.49) проводили в розчинниках, що по шкалі Снайдера повинні мати протилежну хімічну селективність. В роботі [73] досліджено взаємодію N,N-(диетилдитіокарбамато)міді(I) 1.59 з хлоридом міді(II) в суміші таких розчинників (бензол:метанол = 3:1), що проходять за схемою



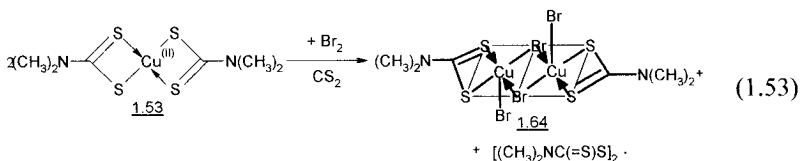
Очевидно, специфічний сольоліз хлориду міді(II) етанолом (клас по Снайдеру – II, AN = 37,1) забезпечує утворення основної речовини – комплексу 1.60 без зміни ступеня окиснення міді, тоді як бензолна складова (клас по Снайдеру – VII, AN = 8,2) – утворення побічної комплексної сполуки 1.61 зі змішаним ступенем окиснення $2\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$.

Особливий інтерес викликають реакції взаємодії (N,N-диметилдитіо-карбамато)міді(I) 1.52 [68] і (N,N-диметилдитіо-карбамато)міді(II) 1.53 [95] з бромом в токсичному та легкокиплячому сірковуглецеві

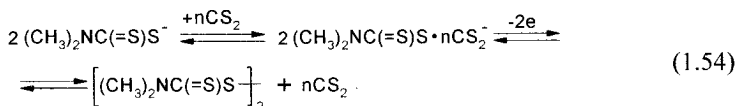


Безумовно, що при цьому проходить постадійне окиснення міді: $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{3+}$ та її комплексоутворення з бромідними і дитіокарбамінатними аніонами. Однак, при детальному розгляді перетворення $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{3+}$, [89] вбачається відсутність в рівнянні реакції стехіометричних співвідношень. Крім того, комплексні сполуки Cu(III) повинні

мати більш високу координаційну ємність, ніж приведена сполука 1.63. Мабуть, сполуку 1.63 логічно представити у вигляді димера з бромідними містками (структура 1.64). З урахуванням останнього, реакція повинна проходити за схемою:



На наш погляд, можливість проходження реакції (1.50) визначається природою успішно вибраного розчинника. Так, сірковуглець (клас по Снайдеру – VIII) можна віднести до розчинників групи бензолу (табл.1.3). Крім того, відомо, що для оксиду вуглецю(IV) енергія резонансу досить значна – 33 ккал/моль [92], тобто його сірчаний аналог CS₂ також повинен мати яскраво виражену схильність до реалізації резонансних структур $\text{S}=\text{C}^+-\text{S} \longleftrightarrow \text{S}-\text{C}^+=\text{S}$, які сольватують аніони дитіокарбамінової кислоти за схемою



Таким чином, приведені в підрозділі 1.4.2 дані по дослідженню комплексоутворення тіурамів та дитіокарбоксилат-аніонів дитіокарбамінових кислот вказують на те, що ця галузь координаційної хімії до цих пір викликає значний інтерес для досліджень. Це зумовлено, перш за все, прогнозованою можливістю отримання нових сполук з нетрадиційними фізико-хімічними властивостями.

1.5 Сучасні методи контролю залишкових кількостей пестицидних препаратів у ґрунтах та ґрунтових водах

У світовій практиці не існує спеціально розроблених прийнятих методів реагентної переробки або термічного знешкодження суміш-

них неопізнаних та заборонених пестицидних препаратів, відсутня також наукова методологія та розробка базових технологій для проведення таких робіт, а, відповідно, і контроль залишкових кількостей пестицидних препаратів, наприклад, при їх реагентній переробці.

Запропоновані в роботах [12–23] методи реагентного вилучення діючих речовин із препаративної форми пестицидних препаратів базувались на запропонованій раніше цими ж авторами концепції переробки токсичних речовин, основні положення якої викладено в працях [23, 96]. При цьому одним із головних критеріїв запропонованої концепції поводження з токсичними відходами являлось зменшення їх негативного впливу на людину та довкілля шляхом концентрування, переробки та повторного використання, а також забезпечення при цьому екологічної чистоти вторинних відходів, що, в свою чергу, потребує розробки ефективних, високочутливих та точних методів їх аналітичного контролю [100–103].

На сьогоднішній день започаткована велика кількість хімічних, фізичних та фізико-хімічних методів аналізу діючих речовин пестицидних препаратів у воді, повітрі, ґрунті і продуктах харчування рослинного та тваринного походження. Найбільш поширеними із них є:

метод високоефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ), [104–111];

метод газової хроматографії (ГХ) та газорідинної хроматографії (ГРХ), [112–124];

використання комбінованих вищезгаданих методів контролю, [125–132];

комбінування хроматографічного та мас-хроматографічного методів контролю, [133–137].

Менш поширеними методами контролю є: спектрофотометричні та фотоколориметричні методи [138–143], використання ІЧ-спектрів зразків пестицидів високої чистоти [144], рентгенодифракційних досліджень [145], методу імуоферментного аналізу [146], методу диференційної імпульсної полярографії [147], мас-спектрометрії позитивних і негативних іонів з хімічною іонізацією [148] та інших методів.

Перспективним, на перший погляд, виглядає метод тонкошарової хроматографії (ТШХ) для визначення залишкових кількостей пестицидів, як швидкий та простий метод відносно апаратурного оформлення [149–160]. Але при цьому необхідно відзначити його недоліки, які не дозволяють ефективно використовувати цей метод у випадку технологічних розробок знезараження пестицидних препаратів категорій А, Б, В, а саме:

обмеженість методу та можливість його використання лише для деяких класів сполук [149];

неможливість використання в тому випадку, коли пестицидні препарати частково або повністю змінили свій хімічний склад під дією зовнішніх природних факторів;

неможливість його використання у випадку неопізнаних сумішних пестицидних препаратів категорії В.

Таким чином, приведені дані свідчать про важливість питання, пов'язаного з контролем пестицидних препаратів у навколишньому середовищі, існуванні великої кількості їх хімічних форм, що, в свою чергу, вимагає удосконалення та розроблення нових чутливих експресних методів їх аналітичного контролю [161].

РОЗДІЛ 2

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЕСТИЦИДНИХ ПРЕПАРАТІВ ТІУРАМ ТА ФЕНТІУРАМ ТА МЕТОДИКИ СИНТЕЗУ

2.1 Основні характеристики складових сірковмісних пестицидних препаратів Тіурам та Фентіурам

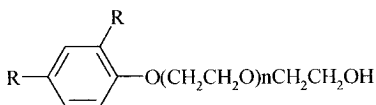
2.1.1 Фізико-хімічні характеристики пестицидного препарату Тіурам

Пестицидний препарат Тіурам досліджувався з агрохімічного підприємства Білопільля Козятинського району Вінницької області. Термін зберігання та місце виготовлення препарату невідомі. Промисловий Тіурам, як системний фунгіцид (ТМТД), що широко використовується в сільському господарстві, має наступний склад [27]:

– тетраметилтіурамдисульфід (ТМТД)	– 80 % мас.
– сульфітно-спиртова барда, порошкоподібна (ГОСТ 8518-57)	– 5 % мас.
– аеросил (ГОСТ 14922-69)	– 0,5 % мас.
– емульгатор ОП-7/ОП-10 (ГОСТ 8433-81)	– 0,5 % мас.
каолін сухий, збагачений марки КР-2 Проснянівсько-го родовища (ГОСТ 6138-61)	– 14 % мас.

Тетраметилтіурамдисульфід (ГОСТ 740–76) – білий порошок. $T_{пл.} = 156\text{ }^{\circ}\text{C}$. Розчиняється у бензолі, дихлоретані, хлороформі, абсолютному етанолі; обмежено розчинний у етанолі, диетиловому ефірі; нерозчинний у воді, водних розчинах кислот та лугів [162].

Емульгатор ОП-7/ОП-10 (ГОСТ 8433-81) – маслоподібна речовина світло-жовтого кольору з концентрацією основної речовини 10 г/л. Її використовують як змочуючу або емульгуючу поверхнево-активну речовину наступної будови [163]:



де R – алкільний радикал, що містить 8–12 атомів вуглецю; n – дорівнює 7-9 для ОП-7 і 10-12 для ОП-10.

Згідно ГОСТ 8433-81 ОП-7/ОП-10 – помірно небезпечна речовина 3-го класу небезпеки. ГДК у повітрі робочої зони 1,5 мг/м³, [164].

Каолін сухий, збагачений марки КР-2 Проснянівського родовища (ТУ У 2-00282033-003-2001).

Каолінові глини мають розмір ≥ 50 % до 0,01 мм та наступний склад, % мас:

Al ₂ O ₃	–	35,0	TiO ₂	–	0,8
SiO ₂	–	30,0	CaO	–	0,8
Fe ₂ O ₃	–	1,2	MgO	–	$\leq 1,0$
H ₂ O	–	1,0	FeO	–	$\leq 1,0$

2.1.2 Фізико-хімічні характеристики пестицидного препарату Фентіурам

Пестицидний препарат Фентіурам досліджувався зі складу непридатних пестицидів КСП «Строїнці», с. Строїнці Тиврівського району Вінницької області. Термін зберігання та місце виготовлення не визначені. Згідно [27] Фентіурам – системний гербіцид, який в суміші з іншими компонентами виступає як протравлювач насіння наступного складу:

– тетраметилтіурамдисульфід, (ТМТД)	– 40 % мас.
– γ -гексахлорциклогексан, (ГХЦГ)	– 20 % мас.
– 2, 4, 5-трихлорфенолят міді(II), (ТХФМ)	– 10 % мас.
– наповнювач ОП-7/ОП-10	– 30 % мас.

γ -Гексахлорциклогексан технічний – аморфний порошок від білого до коричневого кольору з характерним неприємним запахом плісняви. $T_{пл} = 112\text{--}113$ °С. Добре розчиняється у ацетоні, діоксані; гірше у бензолі, ксилолі, хлорбензолі, хлороформі; помірно у метиловому спирті, циклогексані, етиловому спирті, чотирехлористому вуглецеві; нерозчинний у воді. γ -ГХЦГ – високотоксична речовина з кумулятивними властивостями. ГДК у повітрі робочої зони 0,05 мг/м³; у водоймах санітарно-побутового використання – 0,02 мг/л [166].

2, 4, 5-Трихлорфенолят міді(II) – аморфний порошок червоно-коричневого кольору. При температурі нагрівання вищої за температуру плавлення – розкладається. Помірно токсичний $LD_{50} = 150-300$ мг/кг, [164]. Індивідуально використовувався як протравлювач насіння бавовняника, кукурудзи [27].

Фізико-хімічна характеристика ТМТД та наповнювача (емульгатора) ОП-7/ ОП-10 приведені раніше.

2.1.3 Фізико-хімічні характеристики органічних розчинників та неорганічних сполук

Вони використовувались в роботі і приведені відповідно в табл. 2.1 і табл. 2.2.

Таблиця 2.1

Фізико-хімічні характеристики органічних розчинників

Назва	Брутто-формула	$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	ГОСТ, ТУ, ОСТ
Бензол	C_6H_6	80,1	ГОСТ 5955-75
Дихлоретан	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	83,5	ТУ 6-09-06-695-75
Етиловий спирт (абс.)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	78,8	ТУ 6-09-1710-77
Етиловий спирт (90 %)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	78,3	ТУ 6-09-1710-77
Толуол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	110,6	ГОСТ 5789-78
Хлороформ	CHCl_3	61,2	ТУ 6-09-4263-76
Діетиловий ефір	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	34,5	ТУ 6-09-1365-76

Таблиця 2.2

Фізико-хімічні характеристики неорганічних сполук

Назва	Брутто-формула	% основної речовини	ГОСТ, ТУ, ОСТ
Хлорид кобальту	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\geq 98,0$	ГОСТ 4525-77
Хлорид цинку	ZnCl_2	$\geq 98,0$	ГОСТ 4529-78
Хлорид нікелю	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\geq 96,5$	ГОСТ 40-38-74
Хлорид міді	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\geq 98,5$	ГОСТ 4167-74
Сульфід натрію	$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\geq 93,0$	ГОСТ 2053-77
Гідроксид натрію (тв.)	NaOH	$\geq 97,0$	ГОСТ 4328-77
Бром	Br_2	$\geq 99,3$	ГОСТ 4109-79
Розчин HCl (36 %)	HCl	36,0	ТУ 6-09-2540-72
Розчин NaOH (5 %)	NaOH	5,0	ТУ 6-09-2358-74

2.2 Методи дослідження фізико-хімічних властивостей виділених та синтезованих хімічних сполук

2.2.1 ІЧ – спектри поглинання

Спектри поглинання реєструвалися на спектрофотометрі Spereord IR-75 в діапазоні $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ в таблетках з KBr. Віднесення частот максимумів поглинання в ІЧ-спектрах виділених та синтезованих сполук проводили на підставі даних загальноприйнятих монографій [167–170], а також оригінальних робіт [76]. Отримані при цьому дані наведені у табл. 4.1–4.3 та рисунках 4.1–4.4.

2.2.2 Термічні та термоокислювальні властивості N,N-диметилдитіокарбаматів металів

Ці властивості досліджувались на дериватографі марки «Derivatograf-Q-1500 D» моделі 3434 (фірма MOM, Угорщина) в атмосфері кисню повітря в інтервалі температур $15\text{--}500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Наважку зразка (200мг) брали в кварцевих судках. Швидкість нагрівання зразка 5 град/хв . Чутливість ДТА 1/5, ДТГ 1/5. Отримані дані по термічній та термоокислювальній стійкості комплексних сполук цинка, міді і кобальту наведені на рис. 3.12, 3.13 а їх ідентифікацію проводили відповідно даних монографій [171, 172] та інших робіт [173–175].

2.2.3 Механічні дослідження полімерних матеріалів на основі вторинного поліетилену стабілізованого дитіокарбаматами металів

При дослідженні механічних характеристик вторинних полімерних матеріалів, стабілізованих дитіокарбаматами металів, визначали рушійну напругу (в Па) при розтягу зразка певної міри і форми, а також межу текучості (в Па) при розтягу.

Міцність при розтягу визначали за формулою

$$\sigma_p = \frac{P_p}{S_p}, \quad \text{Па}, \quad (2.1)$$

де P_p – навантаження, при якому стався розрив зразка, Н; S_p – площа поперечного розрізу зразка до випробування, м^2 .

Межа текучості визначалась за формулою:

$$\sigma_p = \frac{P_m}{S_m}, \quad \text{Па}, \quad (2.2)$$

де P_m – навантаження при досягненні межі текучості, S_m – площа поперечного розрізу зразка до випробування, м^2 .

Відносне подовження зразка при розриві визначали за формулою:

$$\varepsilon = \frac{(n-m)}{m} \cdot 100\%, \quad (2.3)$$

де m – початкова вільна довжина зразка; n – довжина зразка в момент розриву.

Визначення міцності при розриві та відносного подовження при розриві проводили відповідно ГОСТ 11262-80. Випробовування проводили на розривній машині FP-10, що забезпечує при розтягу зразка вимірювання навантаження з похибкою не більше 1 % від вимірюваної величини та постійну швидкість розсунення затискачів.

При вимірюванні товщини зразків використовувався мікрометр з загальною інструментальною похибкою 0,05 мм. Товщину та ширину зразків вивіряли в трьох місцях. З отриманих значень розраховували середнє арифметичне, за яким визначали початковий період. Зразки закріплювали в затискачах розривної машини таким чином, щоб вісі затискачів та вісь зразка збігались між собою і напрямком руху рухомого затискача. Випробовування проводили при температурі $22 \pm 2^\circ \text{C}$ і відносній вологості $50 \pm 5 \%$.

2.2.4 Фотометричний контроль залишкових кількостей ТХФМ

Фотометричний контроль проводили в водних та органічних фільтрах за допомогою спектрофотометра СФ-26 на довжині хвилі 515 нм.

Як розчин для порівняння, використовували дистильовану воду, бензол і діоксан класифікації «чда».

Для побудови калібрувального графіка при фотометричному визначенні ТХФМ була приготовлена серія стандартних розчинів з

концентрацією 2, 4, 5-трихлорфенолята міді(II) 3,00; 2,00; 1,00; 0,50; 0,25; 0,10; 0,02 мг/л [176]. Таку ж методику ми використовували при аналізі вторинних органічних (бензол, діоксан) фільтратів переробки. 100,0 см³ стандартного розчину переносили до круглодонної колби, додавали 10,0 см³ концентрованої соляної кислоти та переганяли з водяною парою, збираючи при цьому 500 см³ дистилату у конічну колбу ємністю 1000,0 см³, яка містить 25 см³ 1Н розчину NH₄OH. Дистилат послідовно промивали гексаном (3×50 см³), підкислювали 5 см³ соляної кислоти та екстрагували 0,05н розчином NH₄OH (порціями 10, 5 і 5 см³).

Одержаний екстракт переносили до мірної колби ємністю 50,0 см³, додавали 20,0 см³ буферного розчину (рН = 9,1), а потім 1,0 см³ 2%-ного розчину гексаціаноферату(III) калію та ретельно перемішували, а через одну хвилину доводили об'єм до мітки дистильованою водою і знову ретельно перемішували. Одержаний таким чином розчин наливали в кювету з товщиною шару 40 мм та вимірювали коефіцієнт світлопоглинання або оптичну густину. Отримані при цьому дані наведені в табл. 2.3, а калібрувальний графік на рис. 2.1.

Таблиця 2.3

Дані спектрофотометричного аналізу стандартних та дослідних розчинів залишкових кількостей ТХФМ у водних фільтратах

Дослід	Досліджений розчин	Оптична густина	Концентрація ТХФМ, мг/л
1	Стандартний розчин, 3,00мг/л	1,10	3,00
2	Стандартний розчин, 2,00мг/л	0,76	2,00
3	Стандартний розчин, 1,00мг/л	0,37	1,00
4	Стандартний розчин, 0,50мг/л	0,19	0,50
5	Стандартний розчин, 0,25мг/л	0,11	0,25
6	Стандартний розчин, 0,10мг/л	0,04	0,10
7	Стандартний розчин, 0,02мг/л	0,01	0,02
8	Фільтрат 1	0,56	При n = 5, p = 0,95, $\bar{x}_{\text{ан}} \pm \Delta \bar{x}_{\text{ан}} = (1,45 \pm 0,05)$ S = 0,030
9	Фільтрат 2	0,54	
10	Фільтрат 3	0,52	

Обробка даних аналізу здійснювалась методом найменших квадратів.

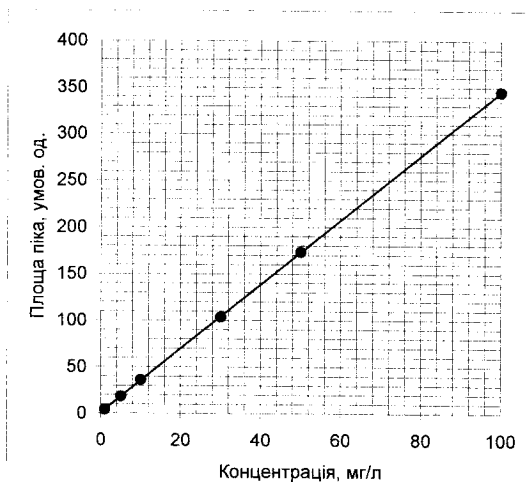


Рис. 2.1. Градувальний графік визначення ТХФМ

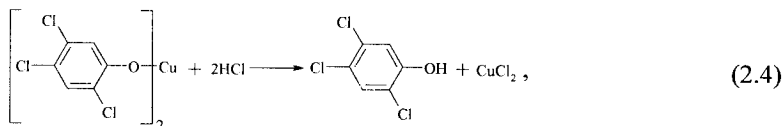
Межа визначення ТХФМ в досліджених розчинах оцінювалась як 2,0 мг/л.

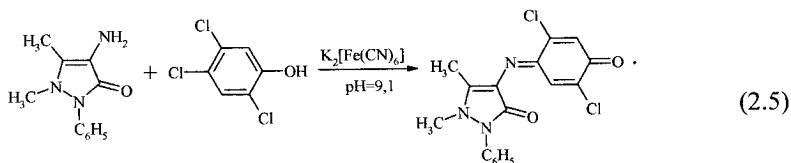
Для побудови графіка були використані наступні дані:

Концентрація, мг/л	100	50	30	10	5	1
Площа піка, умов. од.	345,029	173,572	103,597	36,328	18,349	4,052

Градувальний графік відповідав рівнянню $y = 3,4401x + 1,1117$, $R^2 = 1,0$, де R – середньоквадратичний коефіцієнт кореляції.

Визначення залишкових кількостей ТХФМ в водних (органічних) фільтратах фотометричним методом базується на утворенні забарвлених розчинів 2, 4, 5-трихлорфеноляту міді(II) з 4-аміноантипірином в присутності солі гексаціаноферату(III) калію за схемою [176]:





2.2.5 Хроматографічний контроль залишкових кількостей ТМТД

Його проводили у вторинних фільтратах реагентної переробки пестицидів Тіурам і Фентіурам за допомогою високоефективної рідинної хроматографії [177]: рідинний мікроколونковий хроматограф «Міліхром-1А» (НПО «Научприбор», м. Орел, РФ). Довжина хвилі УФ-детектора 204 нм. Стальна колонка 150×33 мм, заповнена Separon SCX, рухома фаза – метанол + вода (61 + 39, об. + об.). Витрати рухомої фази – 0,2 см³/хв. Розчин зразків інжектували в кількості 10 мм³. Час утримання ТМТД у цих умовах становив 6,83 хв.

Для побудови калібрувального графіка визначення ТМТД (рис. 2.2) готували серію градувальних розчинів з 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).

2.2.6 Хроматографічний контроль залишкових кількостей γ-ГХЦГ

Його проводили за допомогою капілярної газорідинної хроматографії на газовому хроматографі «Мод 3700» (завод «Хроматограф», м. Москва, РФ), адаптованому під використання капілярних колонок із електронезахоплюючим детектором і стандартною колонкою 80 м×0,53 мм з нерухомою фазою SE-30 товщиною 0,5 мкм. Газохроматографічні умови: спочатку витримували колонку при температурі 80 °С 2хв., потім про грамували зростання температури до 250 °С зі швидкістю 7 °/хв.;

температура випарника 230 °С, детектора – 290 °С, вводився мікрошприцем об'єм проби – 1 мм³. Час утримання γ-ГХЦГ у цих умовах складав 17,81 хв.

Для побудови градууювального графіка визначення γ -ГХЦГ (рис. 2.3) готували серію калібрувальних розчинів з концентрацією γ -ГХЦГ 1,000; 0,500; 0,100; 0,050; 0,010 мг/л. Ці розчини готували розведенням стандартного зразка γ -ГХЦГ (зразок складу γ -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 проводили з використанням ПЕОМ. Обробку статистичних даних проводили згідно методики, наведених в роботі [178].

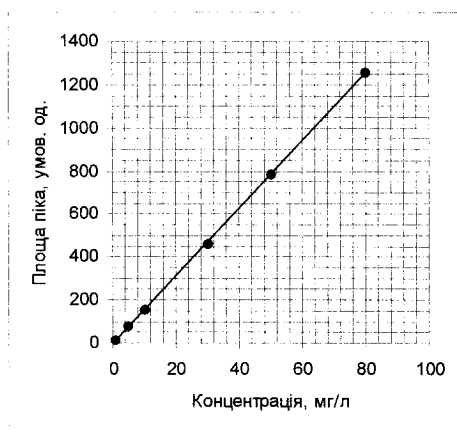


Рис. 2.2. Градууювальний графік визначення ТМТД

Межа визначення ТМТД в досліджених розчинах оцінювалась як 0,5 мг/л.

Для побудови графіка були використані такі дані:

Концентрація, мг/л	80	50	30	10	5	1
Площа піка, умов. од.	1258,863	784,918	461,982	152,342	74,98	14,769

Градууювальний графік відповідав рівнянню $y = 15,771x - 4,648$, $R^2 = 0,9999$, де R – середньоквадратичний коефіцієнт кореляції.

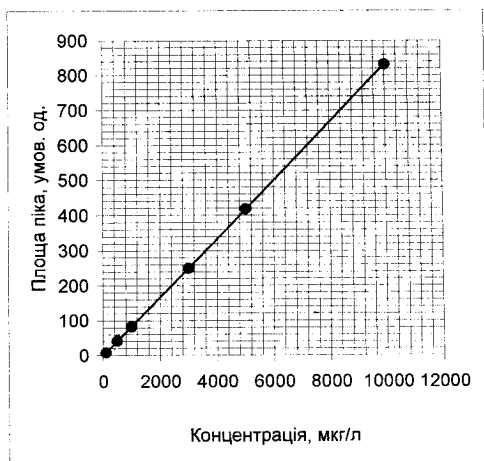


Рис. 2.3. Градувальний графік визначення ГХЦГ

Межа визначення γ -ГХЦГ в досліджених розчинах оцінювалась як 50 мкг/л. Для побудови графіка були використані наступні дані:

концентрація, мкг/л	10000	5000	3000	1000	500	100
площина піка, умов. од.	831,595	417,623	249,368	82,516	42,373	8,526

Градувальний графік відповідав рівнянню $y = 0,0832x + 0,2636$, $r^2 = 1$, де r – середньоквадратичний коефіцієнт кореляції.

2.2.7 Дослідження вулканізуючої дії N,N-диметилдитіокарбаматів металів в цис-1,4-поліізопрені

Кінетичні дослідження вулканізації гумових сумішей проводили методом реометрії (реометр Monsanto) при температурах 45, 55, 65 °С. Крім оцінки стандартних показників: часу початку вулканізації – t_s , часу досягнення оптимуму вулканізації – t_{cso} , максимального крутячого моменту – $M_{H,HF,HR}$ по методиці, що наведена у роботі [179], визначали швидкість вулканізації – V_c . По ізотермам вулканізації, згідно методики [189], було визначено індукційний період зшивання – t_i , час повної витрати прискорювача – t_{dis} , ефективна константа утворення сульфуруючого комплексу – K_i , константа швидкості вулканізації – K_z .

Виходячи з існуючих уявлень, кількісну оцінку синергізму (S) комбінації прискорювачів вулканізації *цис*-1, 4-поліізопрену визначали за формулою [179]

$$S = \frac{E_{AB} - (E_A + E_B)}{E_A + E_B}, \quad (2.6)$$

де E_{AB} – показник (ефект) при використанні бінарної системи прискорювачів; E_A та E_B – для N,N-диметилдитіокарбамату металу та відомого прискорювача.

Практичний синергізм ($S_{\text{пр}}$) оцінювали за формулою

$$S = E_{AB} / E_{2B}, \quad (2.7)$$

де E_{2B} – показник (ефект) композиції з більш активним прискорювачем.

Гумові суміші готували на лабораторних вальцях за загальноприйнятою технологією.

Вулканізацію зразків гум для фізико-механічних випробувань здійснювали в пресах з електричним нагріванням в оптимальному температурному інтервалі вулканізації.

Для оцінки технологічних властивостей гумових сумішей та фізико-механічних властивостей вулканізаторів використовували наступні методи випробувань: 1) метод визначення густини та можливості передчасної вулканізації (ДОСТ 10722-75); 2) метод визначення еластично-стійкісних властивостей гум при розтягуванні (ДОСТ 270-75), (СТ РЕВ 2594-80); 3) метод визначення твердості (ДОСТ 263-75).

Всі досліджені у роботі каучуки та інгредієнти відповідали по якості діючим стандартам та використаним методикам.

2.3 Методики синтезу хімічних сполук на основі ТМТД

2.3.1 Синтез диметилдитіокарбамату натрію

До розчину 2,4 г (0,01 моля) $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ та 2,40 г (0,06 моля) NaOH в 40 мл води при перемішуванні добавляли 7,21 г (0,03 моля) тетраметилтіурамдисульфід. Реакційну масу нагрівали до температури 50–60 °С та витримували при перемішуванні 45–50 хв. до повного розчинення тіураму. Після цього проводили фільтрування реакційної маси від сірки та інших домішок. Фільтрат випаровували, уникаючи перегрівання та розкладу диметилдитіокарбамата натрію, охолоджували, фільтрували і виділяли осад солей диметилдитіокарбамата натрію та сульфіту натрію. Гарячим розчином метанолу відокремлювали сульфід натрію від диметилдитіокарбамата натрію. Останній перекристалізували із ізопропілового спирту. Вихід 7,39 г (86 % мас.). $T_{\text{пл.}} = 148\text{--}150\text{ }^\circ\text{C}$.

2.3.2 Синтез Тетраметилтіурамсульфід

В колбу поміщали 4,0 г (16,64 ммоль) перекристалізованого тетраметилтіурамдисульфід та 50 мл ксилолу ($T_{\text{к}} = 140\text{ }^\circ\text{C}$). Перемішування та нагрівання реакційної суміші витримували на магнітній мішалці протягом 3,0 годин. При цьому колір розчину змінювався від блідно-жовтого до червоно-помаранчевого. Реакційну масу охолоджували і залишали на 12 годин. Випавший осад блідно-жовтого кольору елементарної сірки відфільтровували, промивали метиловим спиртом та висушували на повітрі. Вихід 0,46 г (92 % мас.). $T_{\text{пл.}} = 112\text{ }^\circ\text{C}$. Ксильольний розчин випаровували та виділяли тетраметилтіурамсульфід. Вихід 3,0 г (86,46 % мас.). $T_{\text{пл.}} = 110\text{ }^\circ\text{C}$.

2.3.3 Диспропорціонування ТМТД в лужному розчині

До розчину 3,42 г (85,5 моля) NaOH в 70 мл води при перемішуванні добавляли 10,0 г (41,6 ммоль) перекристалізованого тетраметилтіурамдисульфід. Реакційну суміш перемішували і нагрівали на магнітній мішалці в статистичному температурному режимі до тих пір, поки реакційна маса не набула блідно-жовтого кольору, що зумовлено виділенням елементарної сірки та утворенням тетраметилтіурамдисульфід. Через одну годину реакційну масу охолоджували та розбавляли водою

до загального об'єму 150 мл. Осад тетраметилтіурамдисульфід, що не розчинився, відфільтровували і висушували на повітрі. Вихід 1,5 г (45,5 % мас.). $T_{пл} = 156\text{ }^{\circ}\text{C}$. До фільтрату добавляли водний розчин мідного купоросу $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (7,30 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 50\text{ мл H}_2\text{O}$). При цьому миттєво утворювався темно-коричневий осад N,N-диметилдитіокарбамата міді(II). Осад відфільтровували, ретельно промивали холодною водою, висушували при температурі 45–50 °C до постійної ваги. Вихід 1,56 г. (95 % мас.). $T_{пл(з розкл)} = 185\text{--}200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2.3.4 Синтез N,N-диметилдитіокарбамато цинку

До розчину 2,8 г (0,02 моля) диметилдитіокарбамату натрію в 40 мл води при перемішуванні та нагріванні на магнітній мішалці до 50–65 °C добавляли розчин 2,87 г (0,01 ммоль) сульфату цинка $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ та 10 мл води. Реакційну масу витримували 30 хв., фільтрували, ретельно промивали холодною водою та висушували на повітрі. Вихід 2,72 г (88,8 % мас.). $T_{пл} = 254\text{--}256\text{ }^{\circ}\text{C}$. Інші N,N-диметилдитіокарбамати металів синтезували аналогічно (табл. 3.10).

2.3.5 Синтез N,N-диметилдитіокарбамато кобальту(III)

До розчину 1,2 г (5,0 ммоль) сульфідат натрію $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ та 1,20 г (30 ммоль) NaOH в 20 мл води при перемішуванні добавляли 3,61 г (15 ммоль) тетраметилтіурамдисульфід. Потім реакційну масу нагрівали до температури 50–60 °C та витримували при перемішуванні 45–50 хв до повного розчинення ТМТД. Потім реакційну масу фільтрували від елементної сірки та домішок, у фільтрат додавали 3,47 г (10 ммоль) гексаамінтринітро кобальту(III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ в 20 мл води. Реакційну масу витримували при перемішуванні і температурі 50–60°C протягом 1,0 години. Осад темно-зеленого кольору фільтрували, ретельно промивали холодною водою та висушували на повітрі. Вихід 3,63 г (86,43 % мас.). $T_{пл(з розкл)} = > 310\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2.3.6 Синтез N,N-диметилдитіокарбамато нікелю(II)

До розчину 2,4 г (10 ммоль) сульфідат натрію $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ та 2,4 г (60 ммоль) гідроксиду натрію в 40 мл води при перемішуванні добавляли 7,21 г (30 ммоль) ТМТД. Реакційну масу нагрівали до температури 60 °C та витримували при перемішуванні 50 хвилин до повного її

розчинення. Потім реакційну масу фільтрували, а до фільтрату додавали 7,14 г (30 ммоль) хлориду нікеля $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 40 мл води та витримували її при перемішуванні і нагріванні до 50–60 °С протягом 10 хвилин. Осад світло-зеленого кольору фільтрували, ретельно промивали холодною водою та висушували на повітрі. Вихід 8,64 г (96,21 % мас.). $T_{\text{пл}}(\text{з розкл}) = 270\text{--}285^\circ\text{C}$.

2.3.7 Синтез ди(μ-бромо)-тетракіс-(N,N-диметилдитіокарбамато) міді(III)

До суспензії 1,00 г (3,3 ммоль) біс(диметилдитіокарбамато) міді(II) в 30 мл 98% метилового спирту при охолодженні (5–10 °С) та перемішуванні добавляли розчин 0,32 г (2,0 ммоль) бром у льодяній оцтовій кислоті (1,0 мл). Реакційну масу перемішували 20 хвилин та спостерігали зміну коричневого кольору розчину до зеленого. Температуру реакції піднімали до 20–25 °С і витримували реакційну масу ще 0,5 години. Темний осад зеленувато-бузкового кольору відфільтровували, промивали метиловим спиртом (3×5 мл) та висушували на повітрі. Вихід 1,08 г (93,1 % мас.). $T_{\text{пл}} = 182\text{--}187^\circ\text{C}$ (з розкладанням).

2.3.8 Синтез ди(μ-бромо)-ди(N,N-диметилдитіокарбамато) дибромо міді(III)

До суспензії 0,94 г (4,2 ммоль) броміду міді(II) в 20 мл діоксана при охолодженні (5–10 °С) та перемішуванні добавляли розчин 0,50 г (2,1 ммоль) тетраметилтіурамдисульфід у 30 мл діоксану. Реакційну масу перемішували 20 хвилин та спостерігали зміну коричневого кольору до чорно-зеленого. Температуру реакції піднімали до 20–25 °С і витримували реакційну масу ще 1,0 годину. Осад відфільтровували, промивали метиловим спиртом (3×5 мл) та висушували на повітрі. Вихід 1,05 г (72,9 % мас.). $T_{\text{пл}}(\text{з розкл}) = 190\text{--}192^\circ\text{C}$.

2.3.9 Синтез ди (μ-бромо)- ди(N,N-диметилдитіокарбамато) міді(III)

До розчину 0,45 г (2,0 ммоль) броміду міді(II) в 30 мл метилового спирту при температурі 20–25 °С та перемішуванні добавляли 0,6 г (2,0 ммоль) біс(N,N-диметилдитіокарбамато) міді(II), а потім протягом 10 хвилин ще розчин 0,32 г (2,0 ммоль) бром у льодяній оцтовій

кислоті (1,0 мл). Реакційну масу перемішували протягом 3,0 години та спостерігали зміну коричневого кольору до чорного. Осад відфільтровували, промивали гарячим, а потім холодним метиловим спиртом (2×5 мл) та висушували на повітрі. Вихід 0,9 г (65,7 % мас.). $T_{пл}(з розкл) = 197-198\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2.3.10 Ди(μ-хлоро)-ди(N,N-диметилдитіокарбамато) дихлоро кобальту(III)

До розчину 2,0 г (8,41 ммоль) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 30 мл киплячого ізопропилового спирту добавляли розчин 1,0 г (4,20 ммоль) тетраметилтіурамдисульфиду у 20 мл гарячого діоксану. Реакційну суміш нагрівали зі зворотним холодильником Лібіха до кипіння і витримували при цьому 40 хвилин. Уже протягом перших 10 хвилин реакції спостерігали утворення мілких добре огранених зеленувато-синіх кристалів. Реакційну масу повільно охолоджували до кімнатної температури і відфільтровували осад ди(μ-хлоро)-ди(N,N-диметилдитіокарбамато) дихлоро кобальту(III). Фільтрат упарювали до об'єму 10 мл та розбавляли водою. Осад, що утворився, об'єднували з першою порцією ди(μ-хлоро)-ди(N,N-диметил-дитіокарбамато) дихлоро кобальту(III). Вихід 1,10 г (59,5 % мас.). $T_{пл}(з розкл) = 175-180\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2.4 Методика статичних розрахунків результату експерименту досліджень

В статичних розрахунках великих масивів експериментальних результатів спочатку обчислюють середнє арифметичне за формулою

$$X = \frac{\sum X_i}{n} \quad (2.8)$$

де X_i – набір значень експериментальних результатів які мають певну випадкову похибку. Після усунення явних промахів як допуски вибирались максимальні відхилення по обидві сторони від середнього значення $\bar{m}_\alpha$. Виміри значень $\bar{X}$ супроводжуються похибками Δ , до складу яких відносяться систематичні Δ_c та випадкові Δ^o похибки:

$$\Delta = \Delta_c + \overset{0}{\Delta} \quad (2.9)$$

Тоді середнє значення показника поглинання $\bar{X}$ може бути представлено сумою випадкових величин:

$$\bar{X} = X_i \pm \Delta \quad (2.10)$$

Оскільки експериментальних досліджень супроводжуються значним числом, коли істинне значення $\bar{X}$ невідоме, то частіше всього користуються статистичною (середньоарифметичною) оцінкою з отриманих значень параметра $\bar{X}$:

$$\bar{X} \approx \bar{Y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i \quad (2.11)$$

де n – кількість експериментальних значень (для одного експериментального дослідження — $n \approx 30$).

В цьому ряду значень $X_1, X_2, \dots, X_n$ усувалися підозрілі величини, що виходять за межі допуску, а тільки потім вказаний ряд розглядався як n -незалежних випадкових величин з однаковим нормальним законом розподілу і підлягав статистичній оцінці. При цьому позитивною стороною усереднення багаторазових вимірів і, особливо, у випадку хіміко-технологічного експерименту є те, що одночасно з підвищенням точності результатів зменшуються всі випадкові похибки незалежно від їх походження. У даному випадку вони можуть бути представлені таким виразом:

$$\Delta_{\bar{X}} = \frac{\Delta_{X_i}}{\sqrt{n}} \quad (2.12)$$

звідки видно, що із збільшенням числа n вимірювань $\Delta_{\bar{X}}$ наближається до нуля. Остаточний результат має бути у максимальній мірі достовірним. Тому середнє арифметичне значної кількості виміряних величин у цьому разі повинно сходиться за ймовірністю до математичного очікування істинного значення X :

$$M[\bar{X}] = M[X] \quad (2.13)$$

При статистичній обробці результатів, коли істинне значення X невідомо, важливим є визначення середньоквадратичної похибки $\sigma(X)$ або її статистичної оцінки $S_{\bar{X}}$:

$$\sigma(X) \approx S_{\bar{X}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} \quad (2.14)$$

причому із збільшенням числа вимірів ($n \rightarrow \infty$) оцінка $S_{\bar{X}}$ наближатиметься за ймовірністю до величини $\sigma(X)$.

Розсіювання значень експериментальних точок в довірчому інтервалі $P_{\text{дов}}$ можна охарактеризувати їх середньоквадратичними відхиленнями. Для цього знаходиться дисперсія середнього арифметичного:

$$D[\bar{X}] = D\left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X\right] = \frac{1}{n^2} \sum_{i=1}^n D[X] = \frac{1}{n^2} \sum_{i=1}^n \sigma^2(X) \cong \frac{\sigma^2(X)}{n} \quad (2.15)$$

Тоді з врахуванням дестабілізуючих факторів, а також базуючись на значеннях величин допусків і математичного очікування одержаних параметрів з використанням відповідних номограм, були одержані.

Значення загальної відносної похибки експериментальних результатів не більше 3 %, що свідчить про надійність і відповідну достовірність одержаних результатів. Крім того, було отримано нормальні закони розподілу цих похибок, які розраховувались за виразом:

$$f(\Delta) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{\Delta}{\sigma}\right)^2\right] \quad (2.16)$$

А статистичні розрахунки здійснювались за допомогою пакету прикладних програм (додаток Г).

РОЗДІЛ 3

ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСНОВИ РЕАГЕНТНОЇ ПЕРЕРОБКИ ПЕСТИЦИДНИХ ПРЕПАРАТІВ ТІУРАМ ТА ФЕНТІУРАМ І ХІМІЗМ ВИЛУЧЕННЯ ТЕТРАМЕТИЛТІУРАМДИСУЛЬФІДУ

Реагентну переробку сірковмісних пестицидних препаратів пов'язували з відновленням тіурамів (ТМТД), що входять до їх складу, до менш токсичних дитіокарбаматів перехідних металів, які можуть знайти повторне використання як поліфункціональні добавки до вуглеводних матеріалів (пластичних мас, мастил, олив тощо), ультра-прискорювачів вулканізації ненасичених каучуків, в кабельній та гумотехнічній промисловості.

Технологічна і економічна доцільність та екологічна безпечність переробки пестицидних препаратів Тіурам і Фентіурам визначали головні вимоги до розробки означених досліджень:

вилучення цільового ТМТД з використанням доступних та дешевих розчинників (вода, розчини лугів та кислот, найбільш поширених органічних розчинників: толуолу, бензолу, сольвенту, нижчих спиртів тощо);

використання хімічних перетворень на основі найбільш простої кислотно-основної, окисно-відновної взаємодії або реакцій подвійного обміну у водних розчинах;

використання блочно-модульних технологій на основі існуючих хімічних виробництв та типового хімічного обладнання хімічних підприємств України;

забезпечення екологічної чистоти вторинних відходів запропонованих технологій.

3.1 Модифікована методика реагентного вилучення ТМТД із пестицидного препарату Тіурам

Згідно даних розділу 2, до складу пестицидного препарату Тіурам входять п'ять компонентів, які мають різну розчинність у воді. Враховуючи це, була досліджена наступна методика вилучення цільового ТМТД у вигляді солей перехідних 3d металів диметилдитіокарбамінової кислоти або її натрієвої солі:

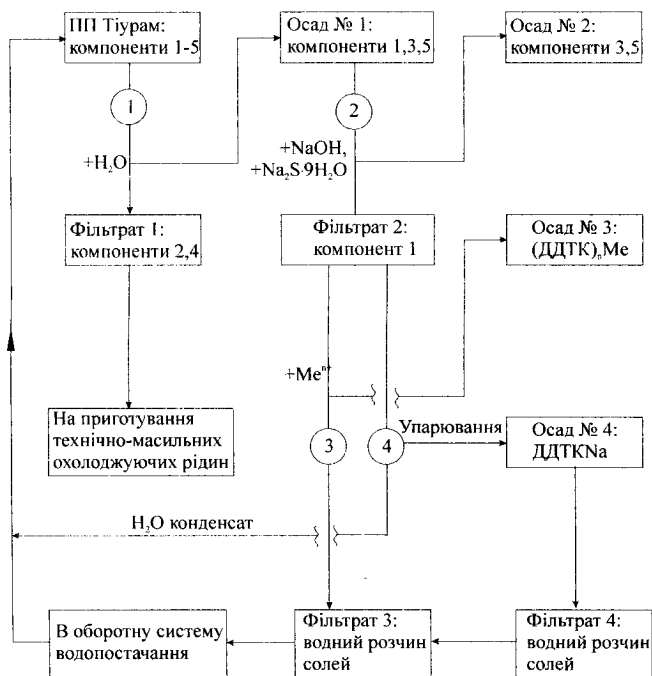


Рис 3.1 Схема реагентного вилучення ТМТД із пестицида Тіурам

1 – ТМТД; 2 – сульфітно-спиртова барда; 3 – аеросил; 4 – емульгатор ОП-7/ОП-10; 5 – каолін. Me^{2+} : Cu, Co, Zn, Ni, Mn, Fe, Sn, Pb, Cd, Hg, Mg, Ba; M^{3+} : Co, Fe, Cr; ДДТК: $(\text{CH}_3)_2\text{NC}(=\text{S})\text{S}^-$ аніон.

Досліджена методика реагентного вилучення ТМТД включала 4 стадії.

На першій стадії (1) технічний пестицидний препарат Тіурам перемішували з водою протягом 20 хв. при температурі 40–50 °C (рис. 3.1). При фільтруванні реакційної маси відокремлювали осад № 1, до якого входять нерозчинні у воді компоненти 1, 3, 5. Відокремлений фільтрат 1 являє собою суміш емульгатора ОП-7/ОП-10 та сульфітно-спиртової барди, яку відносять до III класу небезпечності. Такий концентрат може бути використаний при напрацюванні технічних мастильно-охолоджувальних рідин, що широко використовуються

у металургійній промисловості. Виходячи із вимог ГОСТ 8433-81, концентрація основної речовини в промисловому емульгаторі повинна складати 10 г/л (0,1 % мас.), а в нашому випадку вона складає в середньому 2,7 % мас., що при необхідному розведенні технічною водою отриманий розчин може відповідати вимогам до цієї технічної речовини [180].

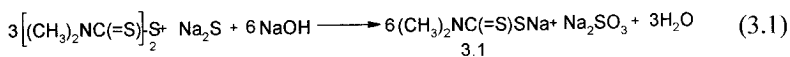
Матеріальний баланс першої стадії реагентної обробки пестицидного препарату Тіурам наведено у табл. 3.1.

Таблиця 3.1

Матеріальний баланс першої стадії реагентної обробки пестицидного препарату (ПП) Тіурам

Завантажено			Отримано		
Найменування	г	% мас	Найменування	г	% мас
1.ПП Тіурам, з них:	100	50,0	1. Осад № 1 (компоненти 1, 3, 5)	94,2	47,1
– ТМТД	80	40,0	2. Фільтрат 1 (компоненти 2, 4)	103,0	51,5
– сульфітно-спиртова барда	5	2,5			
– аеросил	0,5	0,25	3. Втрати	2,8	1,5
– емульгатор ОП-7/ОП-10	0,5	0,25			
– каолін	14	7,0			
2. Вода технічна	100	50,0			
Всього	200	100	Всього	200	100

На другій стадії (2) осад № 1 обробляли сульфідно-лужним розчином та витримували реакційну масу при перемішуванні та нагріванні до температури 50–60 °С протягом 45–50 хвилин. При фільтруванні реакційної маси відокремлювали осад № 2, до якого входять нерозчинні у воді компоненти 3, 5 (рис. 3.1). Останні представляють собою не токсичні природні мінерали: каолін (в основному каолініт $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, [181]) та аеросил (кремнезем SiO_2 , [181]), які ми не утилізували. При обробці осаду № 1 сульфідно-лужним розчином проходить наступна реакція:



Таким чином, в фільтраті 2 маємо натрієву сіль диметилдитіокарбамінової кислоти 3.1 та сульфід натрію. Наступні стадії стосувались

того, що потрібно виділити: сіль (стадія 4), або кінцеві метал-хелати (стадія 3) диметилдитіокарбамінової кислоти.

Матеріальний баланс другої стадії реагентного знезараження пестицидного препарату Тіурам наведено у табл. 3.2.

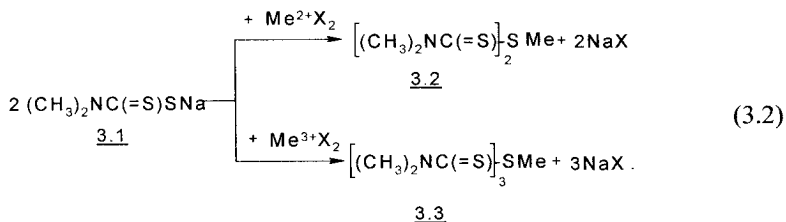
Таблиця 3.2

Матеріальний баланс другої стадії реагентної обробки ІПІ Тіурам

Завантажено			Отримано		
Найменування	г	% мас	Найменування	г	% мас
1. Осад №1*:	94,2	15,8	1. Осад №2:	14,1	2,4
– ТМГД	79,7	13,3	– аеросил	0,5	0,2
– аеросил	0,5	0,2	– каолін	13,6	2,2
– каолін	14,0	2,3	2. Фільтрат 2**:	570,6	95,5
2. NaOH	26,5	4,4	– ДДТК Na	93,0	15,6
3. Na ₂ S·9H ₂ O	26,5	4,4	– Na ₂ SO ₃	13,4	2,2
4. Вода	450	75,4	– H ₂ O	464,2	77,7
			3. Втрати	12,5	2,1
Всього	597,2	100	Всього	597,2	100

Примітки: 1. * – компоненти 1, 2, 3 окремо із реакційної маси не виділялись;
2. ** – на другій стадії натрієва сіль диметилдитіокарбамінової кислоти також окремо не виділялась, а безпосередньо взаємодіяла по схемі (3.2) на третій стадії.

На третій стадії (3) фільтрат 2 обробляли водним розчином солей дво-, або тривалентних металів з утворенням відповідних метал-хелатів за схемою:



Реакційну масу витримували при перемішуванні та нагріванні до 50–60 °С протягом приблизно 30 хвилин. При фільтруванні реакційної маси відокремлювали осад № 3 (метал-хелати 3.2, 3.3). Фільтрат 3 являв собою водний розчин сульфату натрію із кінцевою його концентрацією 1,3 % мас. Хроматографічний контроль залишкових кількос-

тей ТМТД у фільтратах 1 та 3 проводили за допомогою вискоєфективної рідинної хроматографії (розділ 2). При цьому на хроматограмах були зафіксовані фонові кількості ТМТД, що можна пояснити малою розчинністю утворених метал-хелатів та майже кількісним зв'язуванням N,N-диметилдитіокарбамінат аніона у відповідні сполуки.

Матеріальний баланс третьої стадії реагентної переробки пестицидного препарату Тіурам наведено у табл. 3.3 з урахуванням утвореного метал-хелату $[(CH_3)_2NC(=S)S]_2Ni$.

На четвертій стадії (4) фільтрат 3 упарювали на 2/3 об'єму, охолоджували та виділяли суміш натрієвої солі диметилдитіокарбамінової кислоти (ДДТКNa) та невеликої кількості неорганічної солі. Перекристалізацією із метанолу (осад № 4), отримували натрієву сіль диметилдитіокарбамінової кислоти без домішок сульфіту натрію.

Таблиця 3.3

Матеріальний баланс третьої стадії реагентної обробки ПП Тіурам

Завантажено			Отримано		
Найменування	г	% мас	Найменування	г	% мас
1. Фільтрат 2:	570,6	58,6	1. (ДДТК) ₂ Ni	93,4	9,6
– ДДТКNa	93,0	9,6	2. Фільтрат 3:	875,1	89,91
– Na ₂ SO ₃	13,4	1,3	– Na ₂ SO ₃	13,4	3
– H ₂ O	464,2	47,7	– NaCl	38,0	3,9
2. Розчин NiCl ₂ ·6H ₂ O	402,3	41,4	– H ₂ O	823,7	84,7
– NiCl ₂ ·6H ₂ O	77,3	8,0	3. Втрати	4,4	0,5
– H ₂ O	325	33,4			
Всього	972,9	100	Всього	972,9	100

Матеріальний баланс четвертої стадії реагентної переробки пестицидного препарату Тіурам наведено у табл. 3.4.

Отримані узагальнені результати і розрахунки, з урахуванням технологічних параметрів переробки ПП Тіурам, приведені у табл. 3.5.

Аналіз даних, що приведенні у табл. 3.5 показує:

вилучення ТМТД із пестицидного препарату Тіурам проходить при незначному підігріванні реакційної маси до 40–60 °С та її витримуванні на протязі ~ 1 години. Виняток складає лише стадія упарювання з метою виділення ДДТКNa (стадія 4, нагрівання до 90 °С);

реагенти (5 % розчин NaOH; водні розчини $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, MeX_2 , MeX_3) і вода як розчинник є доступними та дешевими складовими, що визначає економічну доцільність запропонованої методики переробки;

водні фільтрати, що містять у своєму складі 3,4 % мас. хлориду натрію та 1,3 % мас. сульфату натрію, є екологічно безпечними. Такі водні розчини, з урахуванням існуючих сучасних технологій, можуть бути замкнені у цикл оборотної технічної води з періодичним її знесолюванням.

Таблиця 3.4

Матеріальний баланс четвертої стадії реагентної переробки ПП Тіурам

Завантажено			Отримано		
Найменування	г	% мас	Найменування	г	% мас
1. Фільтрат 2:	570,6		1. $(\text{ДДТК})_2\text{Na}$	94,0	16,5
– ДДТКNa	93,0	16,3	2. H_2O конденсат	310,0	54,3
– Na_2SO_3	13,4	2,3	3. Фільтрат 4:	165,0	28,9
– H_2O	464,2	81,4	– Na_2SO_3	12,5	2,2
			– H_2O	152,5	26,7
			3. Втрати	1,6	0,3
Всього	570,6	100	Всього	570,6	100

Примітка: вихід ДДТКNa техн. приведено без урахування стадії перекристалізації.

Таблиця 3.5

Узагальнені технологічні параметри реагентного вилучення ТМТД із ПП Тіурам у вигляді метал-хелату $[(\text{CH}_3)_2\text{NC}(=\text{S})\text{S}]_n\text{Me}$ або солі $(\text{CH}_3)_2\text{C}(=\text{S})\text{SNa}$

Стадія процесу	Технологічні параметри				Складові компоненти	
	Температура, $^{\circ}\text{C}$	Тривалість, хвилин	Реагенти	Втрати, % мас.	Водний фільтрат	Осад, (компоненти)
Стадія 1	40–50	20	H_2O	1,5	2,4**	1,3,5
Стадія 2	50–60	45–50	5 % NaOH, $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	2,1	ДДТКNa , Na_2SO_3	3,5
Стадія 3	50–60	30	MeAn_2 , MeAn_3	0,5	Na_2SO_3 , NaAn	$(\text{ДДТК})_n\text{Me}^*$
Стадія 4	90	–	–	0,3	Na_2SO_3	ДДТКNa

Примітки: 1. * – фільтрат 2 упарювали на водяній бані, щоб запобігти перегріванню та термічного розкладу солі $(\text{CH}_3)_2\text{NC}(=\text{S})\text{SNa}$; 2. ** – умовні позначення компонентів аналогічні тим, що приведені на рис. 3.1.

Приведені у табл.3.6 дані свідчать: практичні витрати складають лише 1,7% мас., що вказує на високу технологічність дослідженої методики вилучення ТМТД із пестицидного препарату Тіурам.

Таблиця 3.6

Узагальнений матеріальний баланс реагентного вилучення ТМТД із 1000 г ПП Тіурам у вигляді кінцевого метал-хелату $[(CH_3)_2NC(=S)S]_2Ni$ (розрахунки наведено відносно утилізації 1,0 кг технічного ПП Тіурам)

Завантажено			Отримано		
Найменування	г	% мас	Найменування	г	% мас
1. ПП Тіурам:	1000	9,0	1. $(DDTK)_2Ni$	934	8,5
– ТМТД	800	7,2	2. Осад№2:	141	1,3
–сульфітно-спиртова барда	50	0,5	– аеросил(SiO_2)	5	0,1
– аеросил	5	0,05	– каолін($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$)	136	1,2
– емульгатор ОП-7/ОП-10	5	0,05	3. Фільтрат 1:		
– каолін	140	1,3	Водний розчин компонентів 2,4	1030	9,3
2. Водні розчини:	10053	91,0	4. Фільтрат 3:	8751	79,2
– NaOH	265	2,4	– Na_2SO_3	134	1,3
– $Na_2S \cdot 9H_2O$	265	2,4	– NaCl	380	3,4
– $NiCl_2 \cdot 6H_2O$	773	7,0	– H_2O	8237	74,5
– H_2O	8750	79,2	5. Втрати	197	1,7
Всього	11053	100	Всього	11053	100

3.2 Модифікована методика дослідження вилучення ТМТД із пестицидного препарату Фентіурам

Згідно даним підрозділу 2.1.2. до складу пестицидного препарату Фентіурам входять 4 компоненти, а сам препарат використовується як сумішний протравлювач насіння. Токсичність цього препарату перевищує токсичність Тіураму, так як до його складу входять наступні високотоксичні складові [164]:

γ -ГХЦГ, $ГДК_{p.3} = 0,1 \text{ мг/м}^3$;

ТМТД, $ГДК_{a.п} = 0,01 \text{ мг/м}^3$;

ТХФМ, $ГДК_{p.3} = 0,1 \text{ мг/м}^3$.

які мають більш широкий спектр біологічного впливу на тварин та людину.

Раніше [12, 20, 21] досліджено вилучення ТМТД із пестицидних препаратів, до складу яких входить цей компонент, наприклад Фенті-

урам, у вигляді метал-хелатів загальної форми $[(CH_3)_2NC(=S)S]_2Me$, схема 3.2. Препарат Фентіурам на першій стадії обробляли водним розчином з метою вилучення емульгатора ОП-7/ОП-10 (компонент 4), але при цьому у воді частково розчинялись інші компоненти (рис. 3.3):

γ -ГХЦГ, $c = 43,87$ мг/л, ($ГДК_v = 0,02$ мг/л), що в 2193,3 рази перевищує його граничну допустиму концентрацію у водоймах;

ТМТД, $c = 37,24$ мг/л;

ТХФД, $c = 27,85$ мг/л.

Дані по $ГДК_v$ для останніх двох компонентів у довідковій літературі відсутні, але навіть значення залишкової концентрації γ -ГХЦГ у водних фільтратах вказує на необхідність обов'язкового їх доочищення.

Залишкову концентрацію компонентів 1-3 у водних фільтратах ре-агентної обробки пестициду Фентіурам по схемі, що приведена на рис. 3.2, ми визначали використовуючи високоефективну рідинну хроматографію зі спектрофотометричним детектуванням в ультрафіолетовій області на довжині хвилі 206 нм по методиці, що наведена в роботі [177]. Дані хроматографічного контролю наведені на рис. 3.3. При цьому зміна умов проведення хроматографічного контролю дозволила одночасно визначити цим методом залишкову концентрацію компонентів 1, 2, 3. При цьому використовували наступні умови проведення визначення компонентів 1-3:

рухома фаза: ацетонітрил – вода (60 % – 40 %);

швидкість подання рухомої фази – 100 мкл/хвил;

об'єм введеної проби – 5 мкл;

колонка Диасорб С16 Т;

довжина колонки – 80 мм, внутрішній діаметр – 2 мм зерно – 6 мкм.

З метою зменшення концентрації токсичних компонентів 1-3 у водних фільтратах нами досліджена методика вилучення ТМТД із пестицидного препарату Фентіурам обробкою останнього на першій стадії органічним розчинником.

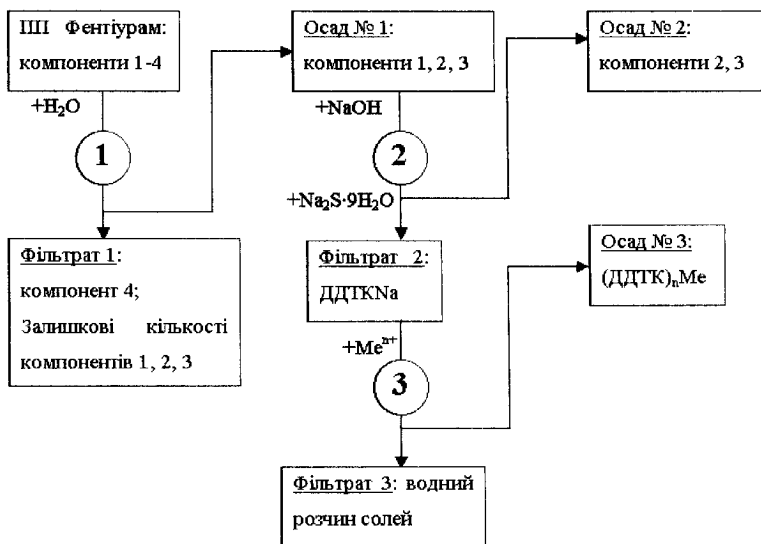
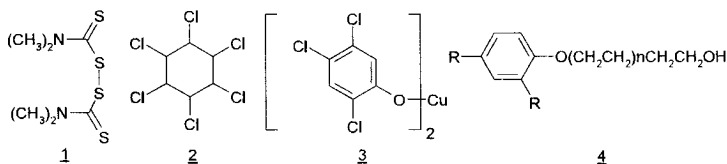


Рис. 3.2 Схема реагентного вилучення ТМТД із пестицидного препарату Фентіурам [12,20].

Умовні позначення компонентів:



Нами встановлено, що γ -ГХЦГ можна вилучити із ПП Фентіурам з максимальним виходом, обробляючи його на першій стадії доступним органічним розчинником, наприклад, гексаном або бензолом [182–185], як це представлено на рис. 3.4.

Вилучення токсичного γ -ГХЦГ проводили розчиненням наважки 100,0 г технічного Фентіураму в органічних розчинниках: діоксані, циклогексані або бензолі. При цьому компоненти 2 та 3 майже кількісно переходять у органічний розчинник, а ТМТД лише частково розчиняється в них (табл. 3.7). Дані, що приведені в табл. 3.7 по контролю концентрацій компонентів 1–3, були отримані методом

високоєфективної рідинної хроматографії з використанням таких же умов визначення компонентів 1-3, як і при їх визначенні у водних розчинах.

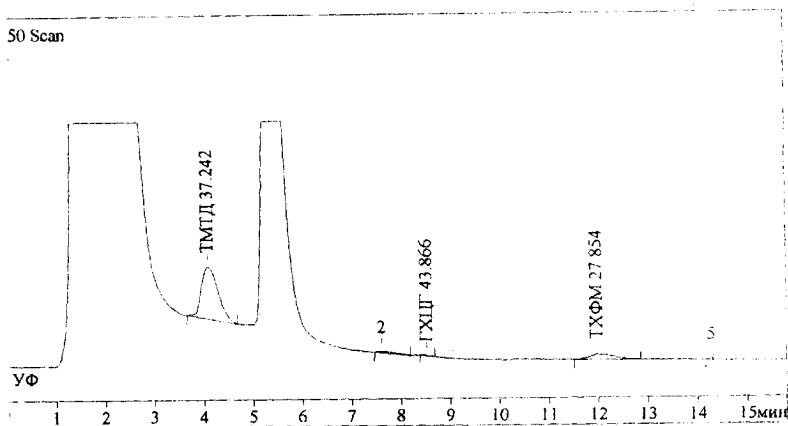


Рис. 3.3 Хроматограма залишкових концентрацій ТМДТ, γ -ГХЦГ і ТФХМ у водних розчинах після реагентної переробки пестицида Фентіурам.

Дані хроматографічного контролю компонентів 1-3 в органічному розчиннику (бензол) приведені на рис. 3.5, а також в таблиці 3.7.

Таким чином, розроблена нами методика реагентного вилучення ТМТД із ПП Фентіурам (рис. 3.4) є екологічно чистою, так як передбачає два замкнуті контури для водно-сольових та органічних розчинників. Крім цього продукту (ДДТК)_nMe та водного розчину емульгатора ОП-7/ОП-10 утворюється осад № 3 (тверда суміш компонентів 2 та 3), яку, на наш погляд, доцільно знезаражувати одним із термічних, або термоокислювальних методів, що наведені у роботі [10].

На першій стадії (1), згідно рис. 3.4, технічний пестицидний препарат Фентіурам наважкою 100,0 г перемішували з діоксаном протягом 25 хвилин при температурі 35–40 °С. При фільтруванні реакційної маси відокремлювали осад № 1, в який входять компоненти 1, 4. Фільтрат 1 являв собою суміш компонентів 2,3 та незначну кількість ТМТД у діоксані. При відгонці 2/3 об'єму розчинника та подальшому фільтруванні виділяли осад з подальшим його термічним або термо-

окислювальним знезараженням. Матеріальний баланс першої стадії реагентної обробки ПП Фентіурам наведено у табл. 3.8.

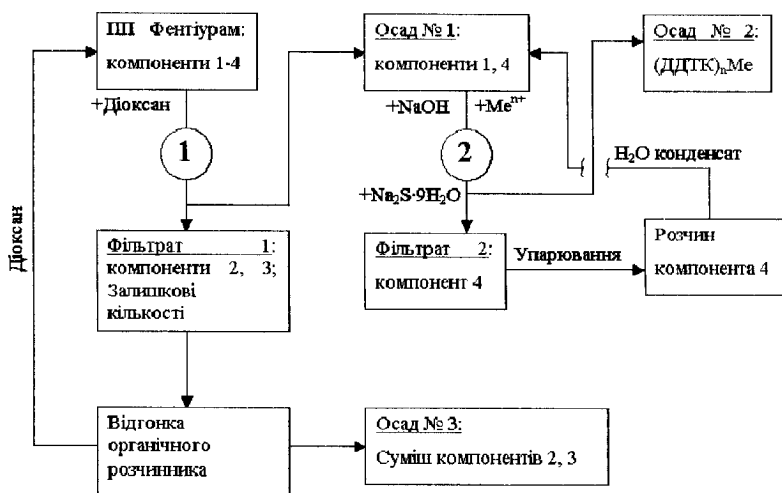


Рис 3.4. Модифікована схема реагентного вилучення ТМТД із пестицидного препарату Фентіурам [184,185] (умовні позначення компонентів аналогічні тим, що приведені на рис. 3.2)

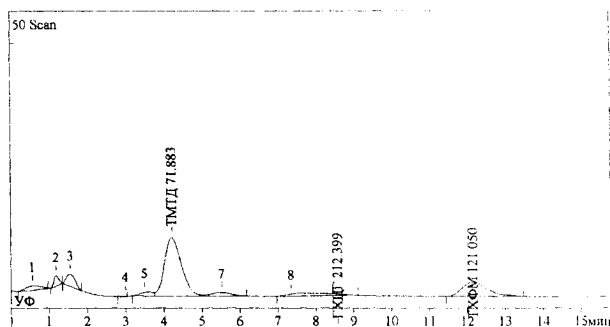


Рис. 3.5. Хромотограма залишкових концентрацій компонентів ТМТД, γ-ГХЦГ і ТХФМ в органічному розчиннику (бензол) реагентної переробки ПП Фентіурам.

На другій стадії (2) осад № 1 обробляли сульфідно-лужним розчином та витримували реакційну масу при перемішуванні та нагріванні до температури 50-60 °С протягом 45–50 хвилин. При цьому спостерігали відновлення ТМТД до натрієвої солі диметилдитіокарбамінової кислоти згідно до рівняння реакції (3.1).

Таблиця 3.7

Концентрація основних компонентів ГПІ Фентіурам при реагентному вилученні ТМТД обробкою його препаративної форми органічним розчинником

Проба	Розчинник	γ -ГХЦГ*, мг/л	ТМТД*, мг/л	ТХФМ*, мг/л
Проба 1	Діоксан	200,9	41,7	11,6
	Циклогексан	141,5	10,3	9,4
	Бензол	212,4	71,9	121,1
Проба 2	Діоксан	201,2	40,8	12,8
	Циклогексан	143,0	12,3	10,5
	Бензол	198,7	73,0	103,0
Проба 3	Діоксан	202,3	37,9	11,0
	Циклогексан	142,7	12,9	9,9
	Бензол	195,9	70,7	96,1
Середнє значення	Діоксан	201,5	40,7	11,8
	Циклогексан	142,4	11,8	9,9
	Бензол	202,3	71,8	106,7

Примітка: * концентрації приведені при 100 - разовому розбавленні проб реакційної маси.

Таблиця 3.8

Матеріальний баланс першої стадії реагентної обробки ГПІ Фентіурам

Завантажено			Отримано		
Найменування	г	% мас	Найменування	г	% мас
1.ГПІ Фентіурам:	100,0	49,2	1.Осад№ 1(компоненти 1,4)	64,9	31,9
– ТМТД	40,0	19,7			
– γ -ГХЦГ	20,0	9,8	2. Фільтрат 1:	133,8	65,8
– ТХФМ	10,0	4,9	– компоненти 2,3	133,4	65,6
– емульгатор ОП-7/ОП-10	30,0	14,8	– компонент 1	0,4	0,2
2. Діоксан ($\rho=1,0338$ г/мл)	103,4	50,8	3. Втрати	4,7	2,3
Всього	203,4	100	Всього	203,4	100

В розчин, що утворився, добавляли водний розчин солей дво-, або тривалентних металів. При цьому миттєво утворювались малорозчинні метал-хелати дитіокарбаматів металів згідно рівняння реакції (3.2). Реакційну масу витримували при перемішуванні та нагріванні до 50–60 °С протягом 30–40 хвилин. При фільтруванні реакційної маси відокремлювали метал-хелати $(\text{ДДТК})_n\text{Me}$, (осад № 2). Фільтрат 2 являв собою водно-сольовий розчин емульгатора ОП-7/ОП-10. При його частковому упарюванні можна отримувати технічні мастильно-охолоджувальні рідини для металургійної промисловості, як це зазначено у випадку утилізації пестициду Тіурам.

Матеріальний баланс другої стадії реагентного знезараження пестицидного препарату Фентіурам наведено у табл. 3.9.

Таблиця 3.9

Матеріальний баланс другої стадії реагентної обробки ПП Фентіурам

Завантажено			Отримано		
Найменування	г	% мас	Найменування	г	% мас
1. Осад № 1:	64,9	12,2	1.Осад №2 (ДДТК) ₂ Co	41,2	7,8
– ТМТД	39,6	7,5	2. Фільтрат 2:	480,8	90,6
– емульгатор ОП-7/ОП-10	25,3	4,7	– ОП-7/ОП-10	25,0	4,7
2. NaOH	13,2	2,5	– Na ₂ SO ₃	6,8	1,2
3. Na ₂ S·9H ₂ O	13,2	2,5	– NaCl	19,0	3,6
4. Вода	225,0	42,4	– H ₂ O	430,0	81,1
5. Розчин CoCl ₂ ·6H ₂ O:	214,2	40,4	3. Втрати	8,5	1,6
– CoCl ₂ ·6H ₂ O	39,2	7,5			
– H ₂ O	175,0	32,9			
Всього	1105,3	100	Всього	1105,3	100

Таким чином, порівнюючи розроблену нами модифіковану методику вилучення ТМТД із ПП Фентіурам у вигляді метал-хелату $(\text{ДДТК})_2\text{Me}$, із існуючою раніше [12, 20, 21], можна зробити висновок, що використання на першій стадії реагентного вилучення діючої речовини ТМТД органічного розчинника дозволяє:

отримувати кінцеві метал-хелати $(\text{ДДТК})_2\text{Me}$ в дві стадії (рис. 3.4), замість раніше запропонованої тристадійної схеми вилучення (рис. 3.2);

використовувати технологію переробки, що забезпечує більш екологічну надійність проведення цього процесу.

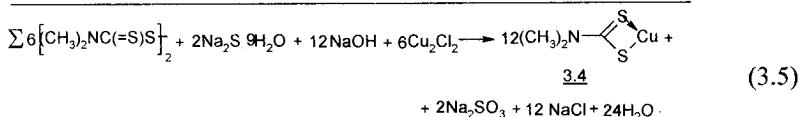
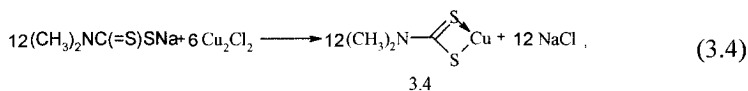
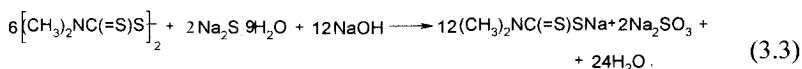
3.3 Утворення метал-хелатів препаративної форми ТМТД із металами II, IV, VI, VIII груп періодичної системи хімічних елементів

Більшість металів періодичної системи хімічних елементів, що відмічені раніше, активно взаємодіють із солями диалкілдитіокарбамінової кислоти, утворюючи малорозчинні у воді метал-хелати [32, 64]. Але дослідження утворення таких сполук, виходячи безпосередньо із препаративної форми пестицидного препарату, що має у своєму складі ТМТД та перерахованих солей металів, раніше не проводилось. Необхідність у проведенні таких досліджень ґрунтується на тому, що ТМТД у препаративній формі може ефективно взаємодіяти майже із всіма катіонами металів стічних вод гальванічних виробництв, утворюючи при цьому малорозчинні метал-хелати.

Для перевірки цього припущення та із метою розробки універсального методу очищення стічних вод гальванічних виробництв від катіонів металів, включаючи і важкі, нами досліджено спочатку окремо взаємодію солей Me_2An_2 , MeAn_2 , Me_2An_3 з препаративною формою ТМТД.

3.3.1 Реакція солей одновалентних металів із препаративною формою ТМТД

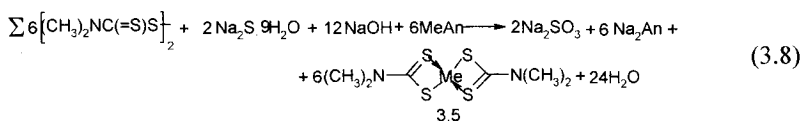
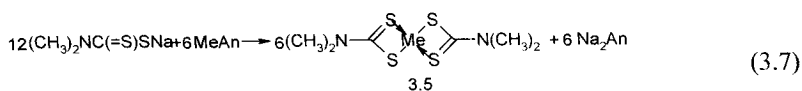
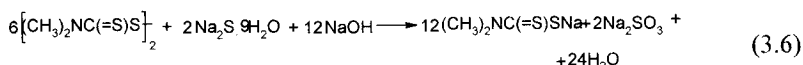
Дослідження взаємодії ТМТД із солями одновалентних металів проводили використовуючи хлорид міді (I):



На першій стадії ТМТД відновлюється сульфідом натрія до натрієвої солі диметилдитіокарбамінової кислоти (схема 3.3). Остання без виділення із реакційної маси підлягала взаємодії із однохлористою міддю з утворення диметилдитіокарбамато міді(І), (схема 3.4). Осад темно-коричневого кольору виділяли фільтруванням і висушуванням, фізико-хімічні характеристики якого приведені у табл. 3.10. При використанні солей одновалентних металів встановлено наступне стехіометричне співвідношення реагуючих речовин: ТМТД: $\text{Me}^+ = 1:2$.

3.3.2 Реакція солей двовалентних металів із препаративною формою ТМТД

Дослідження взаємодії ТМТД із солями двовалентних металів проводили згідно наступній узагальненій схемі:



де: $\text{Me}^{2+} = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Mn}, \text{Sn}, \text{Pb}, \text{Fe}, \text{Cd}, \text{Hg}, \text{Ba}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$; $\text{An}^2 = \text{SO}_4, 2\text{NO}_3, 2\text{Cl}, 2\text{Br}$.

На першій стадії в реакційній масі (схема 3.6) проходить окисно-відновна взаємодія, що відмічена раніше (схема 3.3); на другій стадії натрієва сіль диметилдитіокарбамінової кислоти (схема 3.7) взаємодіє із сіллю двовалентного металу у водному розчині з утворенням малорозчинного метал-хелату. Утворені осади відфільтровували та промивали холодною водою. Фізико-хімічні характеристики виділених сполук наведено у табл. 3.10. При використанні солей двовалентних металів встановлено наступне стехіометричне співвідношення реагуючих речовин ТМТД: $\text{Me}^{2+} = 1:1$.

Таблиця 3.10

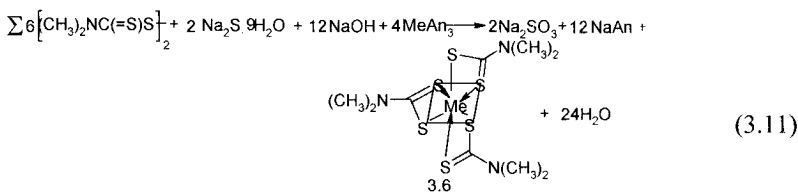
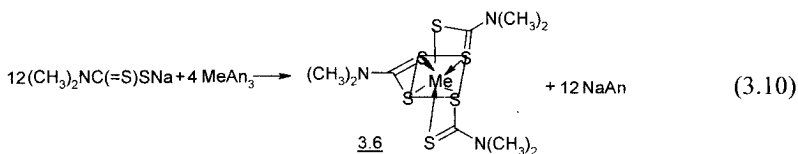
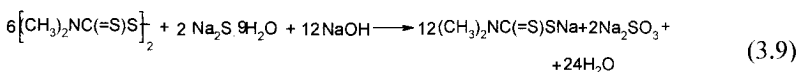
Фізико-хімічні характеристики синтезованих метал-хелатів загальної формули 3.4, 3.5, 3.6

Сполу- ка	Загальна формула метал- хелату	Вихід, % мас.	T _{пл.} (з розкл) °C	Колір сполуки	Мо- вага	Знайдено, % мас.		Брутто-формула	Вирахувано, % мас.	
						N	M		N	M
1	Cu ^I L	83,5	220-225	темно-коричневий	183,74	7,14	34,34	C ₃ H ₆ NS ₂ Cu	7,62	34,58
2	Cu ^{II} L ₂	95,4	185-200	коричневий	303,94	8,89	20,54	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Cu	9,22	20,91
3	Co ^{II} L ₂	83,5	260-275	зелений	299,30	9,24	19,20	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Co	9,36	19,69
4	Zn ^{II} L ₂	88,8	254-256,5	білий	305,79	8,66	21,27	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Zn	9,16	21,38
5	Ni ^{II} L ₂	96,2	279-285	світло-зелений	299,10	9,03	19,25	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Ni	9,37	19,62
6	Mn ^{II} L ₂	82,8	175-190	жовто-сірий	295,34	9,09	18,14	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Mn	9,49	18,60
7	Fe ^{II} L ₂	92,4	175-180	чорний	296,25	8,97	18,37	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Fe	9,46	18,85
8	Sn ^{II} L ₂	85,3	152-160	жовтий	359,11	7,34	32,91	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Sn	7,80	33,06
9	Pb ^{II} L ₂	72,6	170-180	світло-сірий	447,60	5,88	45,81	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Pb	6,26	46,29
10	Hg ^{II} L ₂	76,9	160-171	сірий	440,91	6,02	44,95	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Hg	6,35	45,48
11	Cd ^{II} L ₂	83,9	>325	світло-жовтий	352,81	7,43	31,48	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Cd	7,94	31,86
12	Mg ^{II} L ₂	41,8	>260	білий	264,73	10,06	8,95	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Mg	10,58	9,18
13	Ba ^{II} L ₂	36,4	>280	білий	377,75	7,14	36,02	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Ba	7,42	36,35
14	Ca ^{II} L ₂	40,3	>300	білий	280,49	9,58	14,07	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Ca	9,99	14,29
15	Sr ^{II} L ₂	35,6	>310	білий	328,03	8,17	26,20	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Sr	8,54	26,71
16	Co ^{III} L ₃	86,4	>310	темно-зелений	419,53	9,56	13,71	C ₉ H ₁₈ N ₃ S ₆ Co	10,02	14,05
17	Fe ^{III} L ₃	73,3	130-135	чорний	416,44	9,59	13,25	C ₉ H ₁₈ N ₃ S ₆ Fe	10,09	13,41
18	Cr ^{III} L ₃	81,7	>220	темно-зелений	412,62	10,03	12,41	C ₉ H ₁₈ N ₃ S ₆ Cr	10,18	12,60
19	Cu ^{II} L ₂	63,3	215-227	темно-коричневий	360,06	7,49	17,19	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Cu	7,78	17,65

Примітки: умовні позначення органічних лігандів L: (CH₃)₂NC(=S)S⁻; L^I: (C₂H₅)₂NC(=S)S

3.3.3 Реакція солей тривалентних металів із препаративною формою ТМТД

Дослідження взаємодії препаративної форми ТМТД із солями тривалентних металів проводили згідно наступній узагальненій схемі:



де: $\text{Me}^{3+} = \text{Co}, \text{Cr}, \text{Fe}$; $\text{An}^- = \frac{1}{2}\text{SO}_4, \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3$.

Перша стадія взаємодії (3.9) аналогічна взаємодії одно- та двовалентних металів; на другій стадії натрієва сіль диметилдитіокарбамінової кислоти (схема 3.10) взаємодіє із сіллю тривалентного металу у водному розчині з утворенням відповідних метал-хелатів. Утворені осаді відфільтровували, ретельно промивали водою та висушували на повітрі. Фізико-хімічні характеристики виділених метал-хелатів наведено у табл. 3.10.

При використанні солей тривалентних металів встановлено наступне стехіометричне співвідношення реагуючих речовин: ТМТД : $\text{Me}^{3+} = 3:2$.

Наведені у табл. 3.10 сполуки метал-хелатів одно-, дво- та тривалентних металів, синтезовані відповідно приведеним раніше загальним схемам: 3.5, 3.8 та 3.11 з використанням препаративної форми ТМТД без його безпосереднього виділення із комплексної форми

пестицидів Тіурам та Фентіурам. При цьому перша стадія утворення натрієвої солі диметилдитіокарбамінової кислоти для всіх хімічних перетворень однакова, а сама реакція наступного утворення метал-хелатів визначається їх стехіометричним співвідношенням. Проведені дослідження та розрахунки дозволили встановити умови проведення реакції комплексоутворення різних солей металів із препаративною формою ТМТД, що наведені у табл. 3.11.

Реакцію, як правило, проводили при незначному нагріванні реакційної маси до 50–70 °С та витримуванні її в залежності від солі металу від 15 до 70 хвилин.

Таблиця 3.11

Умови проведення реакції комплексоутворення метал-хелатів загальної формули $Me^I L$, $Me^{II} L_2$, $Me^{III} L_3$

Сполука	Метал-хелат	Вихідні сполуки		Співвідношення** ТМТД:MeAn _x в молях**	Час, хв.	Температура, °С
		ДДТКNa*	Сіль			
1	$Cu^I L$	LNa	$Cu_2Cl_2^{***}$	1:2	90	65–70
2	$Cu^{II} L_2$	LNa	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	1:1	15	50–60
3	$Co^{II} L_2$	LNa	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	1:1	15	50–60
4	$Zn^{II} L_2$	LNa	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	1:1	15	50–60
5	$Ni^{II} L_2$	LNa	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	1:1	15	50–60
6	$Mn^{II} L_2$	LNa	$MnSO_4 \cdot 5H_2O$	1:1	15	50–60
7	$Fe^{II} L_2$	LNa	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	1:1	15	50–60
8	$Sn^{II} L_2$	LNa	$SnSO_4$	1:1	15	50–60
9	$Pb^{II} L_2$	LNa	$Pb(NO_3)_2$	1:1	15	50–60
10	$Hg^{II} L_2$	LNa	$Hg(NO_3)_2$	1:1	15	50–60
11	$Cd^{II} L_2$	LNa	$CdCl_2$	1:1	15	50–60
12	$Mg^{II} L_2$	LNa	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	1:1	15	50–60
13	$Ba^{II} L_2$	LNa	$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	1:1	15	50–60
14	$Co^{III} L_3$	LNa	$[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$	3:2	60	60–65
15	$Fe^{III} L_3$	LNa	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	3:2	30	60–65
16	$Cr^{III} L_3$	LNa	$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	3:2	30	60–65
17	$Cu^{II} L_2$	LNa	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	1:1	15	50–60

Примітки: 1. $L-(CH_3)_2NC(=S)S^-$; 2. $L^1-(C_2H_5)_2NC(=S)S^-$; 3. * – Na-сіль диметилдитіокарбамінової кислоти із реакційної маси не виділялась; 4. ** – мольне співвідношення вихідних сполук приведене стосовно препаративної форми ТМТД, що знаходиться у складі пестицидів Тіурам та Фентіурам; 5. *** – реакція гетерогенна, так як сіль Cu_2Cl_2 не розчинна у воді.

Утворений малорозчинний осад метал-хелату відфільтровували, ретельно промивали холодною водою та висушували на повітрі при кімнатній температурі або в сушильній шафі при температурі 80 °С.

3.3.4 Дослідження взаємодії препаративної форми ТМТД із катіонами металів стічних вод гальванічних виробництв

Більшість гальванічних виробництв в значній мірі забруднюють довкілля [186, 187]. Це пов'язано з низкою суто технологічних факторів:

значна кількість гальванічних виробництв не має надійної системи знезараження промивних вод;

при заміні гальванічних розчинів останні не регенеруються, так як для цього потрібні централізовані виробничі ділянки; при значному розведенні технічною водою вони об'єднуються з промивними водами на станціях нейтралізації та шлаконакопичення;

використання традиційно існуючих технологій нейтралізації промивних вод до $\text{pH} = 8$, з утворенням більшості осадів гідроксидів металів та їх відстоювання у резервуарах шлаконакопичення не забезпечують досягнення необхідних гранично допустимих концентрацій (ГДК_в).

В деяких випадках для знезараження забруднених гальванічних стоків від катіонів металів та аніонів кислотних залишків, що в значній кількості знаходяться у воді, доцільним та ефективним є зв'язування їх у малорозчинні подвійні солі [188].

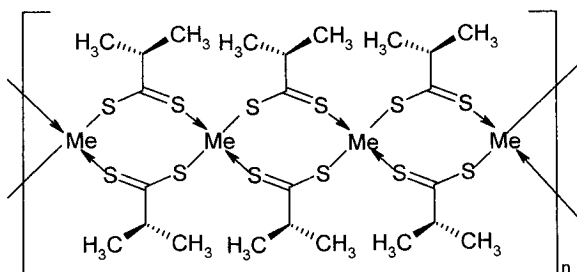
Така можливість знезараження стічних вод гальванічних виробництв від розчинених у воді катіонів металів, включаючи і важкі, була досліджена нами шляхом взаємодії останніх із препаративною формою ТМТД з утворенням кінцевих малорозчинних метал-хелатів. Принципова можливість утворення таких сполук була викладена нами раніше дослідженням взаємодії ТМТД та окремо кожного із катіонів металів (табл. 3.10).

Нами було досліджене гальванічне виробництво Новомосковського механічного заводу (м. Новомосковськ, Дніпропетровська обл.),

зокрема стічні води ділянки знезараження шестивалентного хрому ($\text{CrO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{SO}_4^{2-}$) та ділянки шламонакопичення ($\text{Cr}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow$), середній склад яких (проба № 1) наведено у табл. 3.12. При цьому проба № 1 ($\text{pH} = 5,5$) стічних вод відбиралась на вихідному колекторі каскадного переливного шламонакопичувача. Аналітичні дані проби № 2 стосувались нейтралізованих стічних вод, що скидались до ріки Самари. При $\text{pH} = 8$ значна частина розчинених у воді катіонів металів переходила у нерозчинну у воді гідроксидну форму $\text{Me}(\text{OH})_n$ та поступово осідала у шламосбірнику. Але при цьому також ряд залишкових металів, що розчинені у воді, перевищували значення ГДК_в (табл. 3.12). Так, наприклад, перевищення ГДК_в по концентрації високотоксичних катіонів кобальту складало 114 разів.

З метою усунення цього недоліку нами було досліджено знезараження стічних вод гальванічних виробництв НМЗ, (м. Новомосковськ) що містять розчинні у воді залишки катіонів металів. Для цього контрольна проба № 2 оброблялась нами додатково препаративною формою ТМТД. Залишкову концентрацію катіонів металів після фільтрування та виділення поліметалічних метал-хелатів визначали атомно-абсорбційним методом (проба № 3, табл. 3.12). Приведені дані показують, що лише по трьом катіонам металів: кобальту(II), свинцю(II) та кадмію(II) після обробки контрольної проби розчином ТМТД маємо незначне перевищення значень ГДК_в, відповідно, у 1,15; 1,50; та 3,0 рази. Певно, щоб пояснити однозначно отримані результати (проба № 3) лише утворенням малорозчинних метал-хелатів, для яких характерні низькі значення добутку розчинності (DP_{MLn}) важко.

Більш вірогідним є утворення поліметалічних полімерних структур 3.7 з високою координаційною ємністю стосовно полікатіонів металів:



3.7

Таблиця 3.12

Результати аналізу атомно-абсорбційного визначення розчинних у воді катіонів металів гальванічного виробництва НМЗ при утворенні малорозчинних у воді сполук $\text{Me}(\text{OH})_n$ та MeL_n

Концентрація Me^{n+} , мг/л	Sn^{2+}	Cu^{2+}	Co^{2+}	Zn^{2+}	Fe^{3+}	Cr^{3+}	Ni^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}
Номер проби									
ГДКв в мг/л, [164]	2,00	1,00	1,00	1,00	0,50	0,50	0,10	0,10	0,01
Проба № 1	2,86	14,50	16,70	8,70	17,90	0,62	0,98	0,58	1,14
Проба № 2	2,35	2,02	8,35	4,35	0,83	0,52	0,23	0,35	0,17
Проба № 3	0,29	0,13	1,15	0,15	0,03	0,02	0,02	0,15	0,03

Примітки: 1. Проба № 2 відповідає концентрації катіонів металів у воді при обробці стічних вод лугом ($\text{pH} = 8$) та утворенні сполук $\text{Me}(\text{OH})_n$; 2. Проба № 3 відповідає концентрації катіонів металів у воді при обробці стічних вод препаративною формою ТМТД та утворенні сполук $(\text{ДДТК})_n\text{Me}$.

Таким чином, сумісне використання препаративної форми ТМТД та стічних вод гальванічних виробництв, за рахунок утворення малорозчинних поліметалічних метал-хелатів, дозволяє незаразити обидва екологічно небезпечних забруднювачі довкілля одночасно.

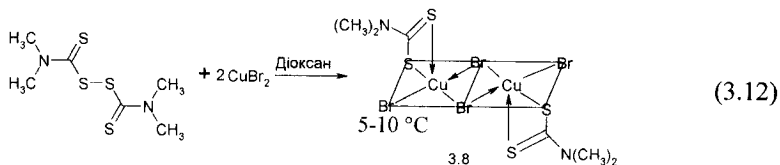
3.4 Хімічні перетворення вилученого ТМТД

Досліджена нами раніше методика утилізації препаративної форми ТМТД (підрозділ 3.3) стосувалась утворенням на першій стадії натрієвої солі диметилдитіокарбамінової кислоти. Безумовно, це пов'язано з тим, що лужні метали дитіокарбаматів мають високу хімічну активність по відношенню до 3d-(V,Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn), 4d-(Nb, Mo, Tc, Ru, Pd, Ag) та 5d-(Os, Ir, Pt, Au) металів, що, в свою чергу, дозволило широко використовувати їх як реагенти для екстракції металів [65], в аналітичній практиці [52, 64], як прискорювачі сірчаної вулканізації ненасичених каучуків [50, 189, 190], а також як активні присадні матеріали до індустріальних олив [191, 192].

Окрім викладеного раніше комплексоутворення (підрозділ 3.3), нами також було досліджене окисно-відновне комплексоутворення ТМТД із деякими перехідними 3d-металами.

3.4.1 Окисно-відновне комплексоутворення ТМТД із галогенідами міді(II) та кобальту(II)

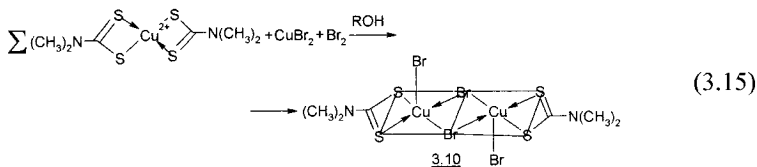
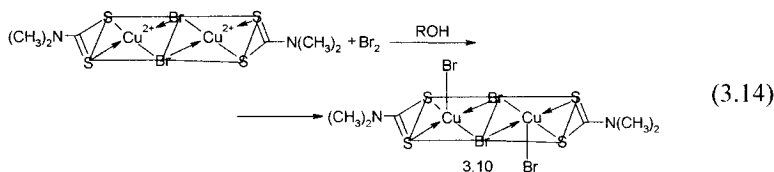
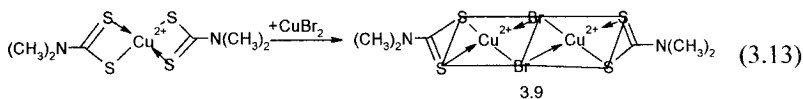
Раніше було відзначено, що деякі сірко- та азотовмісні органічні сполуки (тіолани, тіоаміди, дитіокарбамати, тіофосфати) характеризуються яскравою схильністю стабілізувати катіон міді(II) за рахунок хелатного ефекту, та, мабуть, стеричних факторів, які визначаються значним об'ємом координуючих лігандів [74, 78, 193–197]. З метою перевірки цієї гіпотези нами при охолодженні (5–10 °C) та перемішуванні суміш тетраметилтірамдисульфідів і броміду міді(II) в діоксані була отримана комплексна сполука 3.8 з хелатним бромідним містком:



При цьому окисником виступає атом сірки дисульфідного містка ТМТД, а відновником бромід міді(II). Склад та будову отриманого

комплексу 3.8 доказували елементним аналізом та ІЧ-спектральними даними (розділ 4). Вихід сполуки при цьому склав 72,9 % мас., а $T_{пл} = 190\text{--}192\text{ }^{\circ}\text{C}$ (з розкл.).

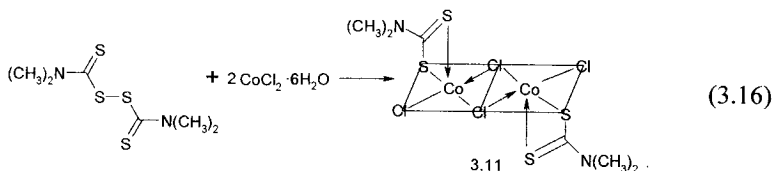
З метою отримання метал-хелату 3.8 зустрічним синтезом нами були використані інші вихідні сполуки по схемі:



Проте було встановлено, що реакція (3.15) перебігає, на відміну від (3.12), по іншому. На першій стадії, очевидно проходить взаємодія мінеральної та координаційної солі міді(II), (схема 3.13) з утворенням ди(μ-бромо)-ди(N,N-диметилдитіокарбамато) міді (II), 3.9. Потім метал-хелат 3.9 окислюється введенням в реакційну масу в льодовій оцтовій кислоті бромом до ди(μ-бромо)-ди(N,N-диметилдитіокарбамато)дибромо міді(III), 3.10. Вихід останньої складав 67,0 % мас., а $T_{пл} = 197\text{--}198\text{ }^{\circ}\text{C}$ (з розкл.). Склад отриманих сполук доводили ІЧ-спектральними даними, (табл. 3.13, 3.14; рис. 3.6–3.9).

Таким чином, отримані нами результати по синтезу координаційної сполуки 3.8 та 3.10 доповнюють отримані раніше дані в цій галузі.

В продовження дослідження окисно-відновної взаємодії, де окисником виступає ТМТД, нами здійснено взаємодію останнього з хлоридом кобальту(II). Так, до розчину хлориду кобальту(II) в киплячому ізопропіловому спирті добавляли розчин ТМТД в діоксані з послідовним виділенням сполуки 3.11 згідно схеми:

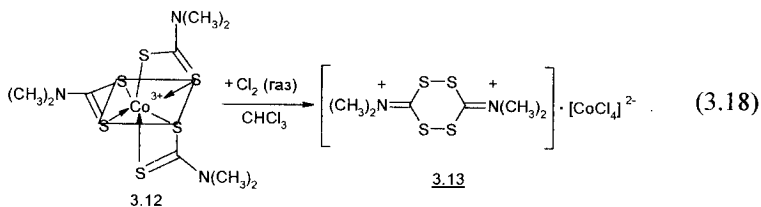


Склад отриманого комплексу 3.11 доводили елементним аналізом та ІЧ-спектральними даними. В даному випадку, як і у реакції (3.12), окисником виступає молекула ТМТД (спряжена пара : $\varphi^\circ 2\text{S}^{2-}/\text{S}^{2-}$), а відновником сіль кобальту(II) (спряжена пара: $\varphi^\circ \text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$). Тоді електрорушійна сила реакції (3.16) буде визначатись як різниця стандартних потенціалів приведених окисно-відновних пар:

$$\varphi_{\text{реакції}}^0 = \varphi_{2\text{S}^{2-}/\text{S}^{2-}}^0 - \varphi_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}}^0 > 0. \quad (3.17)$$

Таким чином, можна констатувати, що ТМТД виступає як окисник по відношенню до солі Co(II) , якщо реакцію проводити в органічному розчиннику та нейтральному середовищі ($\text{pH} \approx 7$).

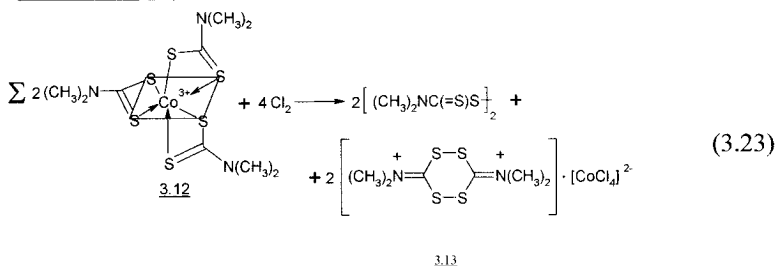
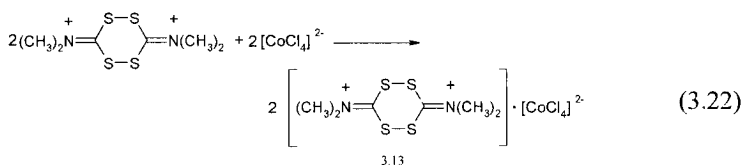
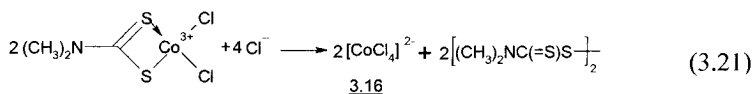
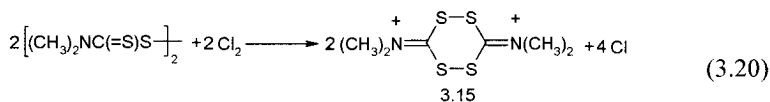
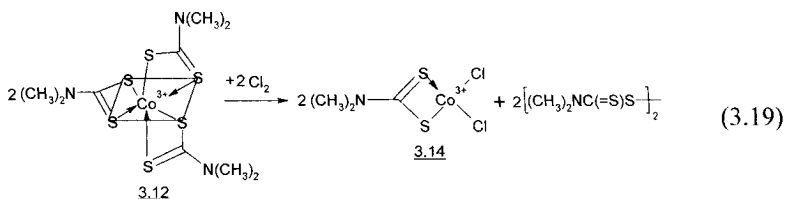
В зв'язку з цим певний інтерес викликає реакція N,N-диметил дитіокарбамато кобальта(III) з молекулярним хлором [77]:



Автори не приводять можливий механізм реакції та не досліджують її як окисно-відновну, а лише констатують, що реакція може

проходить через проміжне утворення ТМТД з подальшим його окисненням в катіон 3,6-ди(N,N-диметиліміно)-1,2,4,5-тетратіона 3.15.

З метою більш детального розгляду реакції (3.18) нами запропонована наступна схема можливих проміжних продуктів реакцій утворення сполуки 3.13:



Розглядаючи утворення кінцевого комплексу 3.13, як продукта окисно-відновної реакції (стадії 3.19–3.23), можна констатувати, що

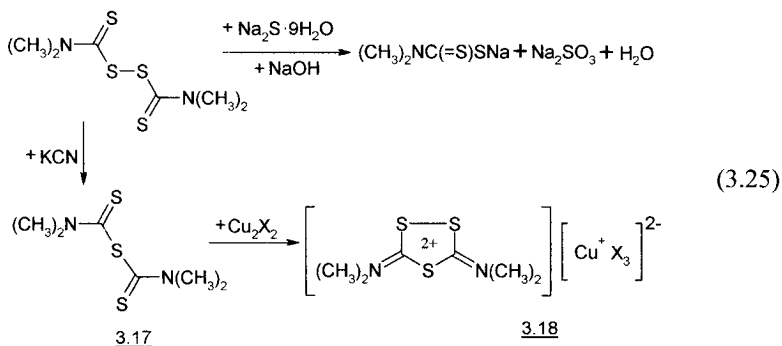
хлор спочатку окислює аніон диметилдитіокарбамінової кислоти до ТМТД (реакція 3.19), а потім ТМТД до двозарядного катіону 3.15 (реакція 3.20). Наступна стадія (3.21), на наш погляд, пов'язана із внутрішньомолекулярною окисно-відновною реакцією та утворенням комплексного аніону 3.16 і ТМТД. Цікаво відзначити, що окисно-відновний потенціал цієї стадії в першому приближенні має вираз зворотній тому, що приведений раніше (3.17):

$$\varphi_{\text{реакції}}^0 = \varphi_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}}^0 - \varphi_{\text{2S}^{2-}/\text{S}_2^-}^0 > 0. \quad (3.24)$$

Таким чином, можна припустити, що зворотня внутрішньомолекулярна окисно-відновна реакція, де Co^{3+} є окисником, а $(\text{CH}_3)_2\text{NC}(=\text{S})\text{S}^-$ відновником, може проходити в слабкокислому середовищі при перерозподілі електронів між центральним іоном комплексу та його лігандним оточенням.

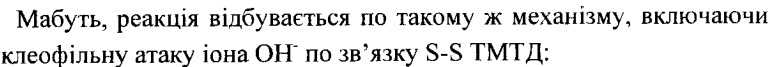
3.4.2 Десульфуризація тетраметилтіурамдисульфїду під дією нуклеофільних реагентів

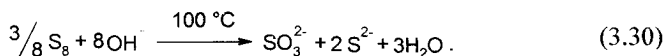
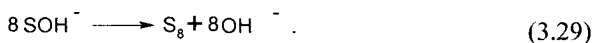
Раніше нами розглядалось хімічне модифікування органічної складової ТМТД з наступним її хімічним перетворенням та отриманням корисних кінцевих сполук [198, 205]:



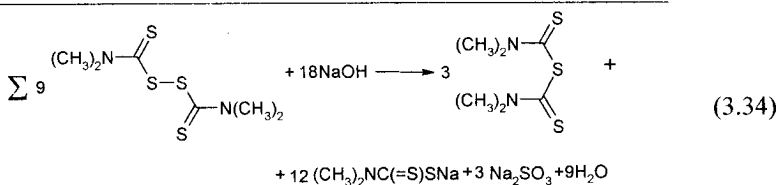
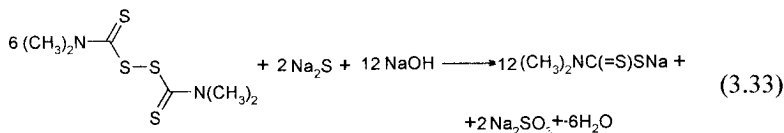
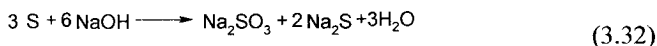
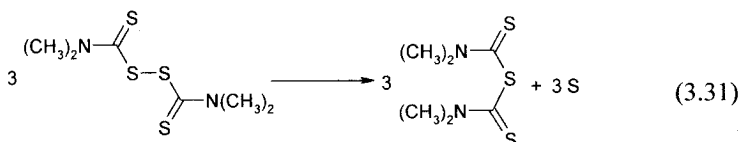
$$\begin{array}{c}
 \text{(CH}_3\text{)}_2\text{N}=\text{C}=\text{S} \\
 | \\
 \text{S} \\
 | \\
 \text{(CH}_3\text{)}_2\text{N}=\text{C}=\text{S}
 \end{array}
 \xrightarrow[\text{S}_\text{N}^2]{+\text{CN}^-}
 \begin{array}{c}
 \text{(CH}_3\text{)}_2\text{N}=\text{C}=\text{S} \\
 | \\
 \text{S}^- \\
 | \\
 \text{(CH}_3\text{)}_2\text{N}=\text{C}=\text{S}
 \end{array}
 \xrightarrow{\text{SCN}^-}
 \begin{array}{c}
 \text{(CH}_3\text{)}_2\text{N}=\text{C}=\text{S} \\
 | \\
 \text{S} \\
 | \\
 \text{(CH}_3\text{)}_2\text{N}=\text{C}=\text{S}
 \end{array}
 + \text{SCN}^- \quad (3.26)$$

Але в роботі [200] відмічається, що ТМТД може утворювати ТМТС 3.17 при дії навіть розчину луку:





Безумовно, що утворення ТМТС, 3.17 визначається розщепленням сульфідних реагентів, як це наведено у реакціях (3.26) та (3.27), однак нами раніше встановлено, що ТМТД в лужному розчині легко вступає в окисно-відновну взаємодію з сульфідом натрію [202]. Враховуючи реакції (3.29), (3.30) та окисно-відновну взаємодію ТМТД із сульфідом натрію (3.33), представлялось більш вірогідним зазначити реакцію (3.27) таким чином:



Сумарне рівняння реакції (3.34), на відміну від рівняння (3.27), не має в кінцевих продуктах реакції сульфіда натрію, як сильного відновника. При цьому еквівалентне співвідношення вихідних ТМТД:NaOH, як і у випадку реакції (3.27), складає 1:2.

Саму реакцію (3.34) ми проводили взаємодією ТМТД і водного розчину NaOH (10 % мас.) в статичному температурному режимі, а підвищення температури реакційної маси від 68,0 до 77,5 °С в процесі синтезу пов'язували з утворенням солевих структур і кінцевих продуктів хімічної взаємодії (реакція 3.34). Проходження реакції (3.34) доказували за кількісним утворенням натрієвої солі диметилтіокарбамінової кислоти. Останню визначали опосередковано, ваговим методом виділяючи практично кількісно (вихід 96,0 % мас.) біс(N,N-диметилдитіокарбамато)міді(II), що підтверджує проходження реакції лужного розчину NaOH з ТМТД по запропонованій нами схемі (3.34), а не дослідженій раніше (рівняння 3.27). Цікаво відзначити, що взаємодія ТМТД з лужним розчином на першій стадії не є окисно-відновною реакцією. Як показано у рівнянні (3.28), по першій стадії – це реакція десульфуризації ТМТД під дією сильного нуклеофільного реагента, що проходить за механізмом S_N^2 . Окисно-відновна взаємодія в цій реакції стосується лише стадії диспропорціонування елементної сірки в лужному розчині (рівняння 3.30), а також взаємодії ТМТД з сульфідом натрію, як це показано нами в рівнянні (3.33). Склад та структуру синтезованих сполук ТМТД, ТМТС та $(\text{ДДТК})_2\text{Cu}$ підтверджували елементним аналізом та ІЧ-спектроскопією.

3.5 Фізико-хімічні характеристики виділених і синтезованих сполук

3.5.1 ІЧ-спектроскопічні дослідження тіурамів та синтезованих на їх основі метал-хелатів

Спектральні характеристики тетраметилтіурамдисульфіда та його мідних (I, II, III) солей в різних ступенях окиснення наведені у табл. 3.13. Для вихідного ТМТД та його сполук є характерним деформаційні симетричні коливання групи $(\text{CH}_3)_2\text{N}-$, що проявляються в інтервалі 3410–3480 cm^{-1} . При цьому у випадку не симетричних структур $(\text{NaL}^1, \text{Cu}^1\text{L}^1)$ характерною є більш висока частота коливань 3480–3470 cm^{-1} , тоді як для інших сполук (табл. 3.13) ці коливання складають 3432–3410 cm^{-1} . Характерними для цього класу сполук також є валентні коливання зв'язку SH в області 2945–2921 cm^{-1} , а також деформаційні коливання групи CH_3 в інтервалі 1390–1360 cm^{-1} . Відмі-

чені коливання значно менш чутливі до досліджених реакцій комплексоутворення, тому в подальшому при аналізі утворення метал-хелатного вузла MeS_4 ми будемо розглядати зсув валентних та деформаційних коливань дитіокарбамінової групи вихідної молекули: $-\text{NC}(=\text{S})\text{S}^\ominus$ тіурам ($\text{L}^1\text{-L}^1$) або її натрієвої солі (NaL^1) в порівнянні з їх коливаннями уже в складі метал-хелатного вузла. У випадку коливань дитіокарбамінової групи нами розглядались окремо коливання дитіокарбокиської групи $-\text{C}(=\text{S})\text{S}^\ominus$ та групи C-N, на відміну від існуючої практики інтерпретації спектрів тіоамідів, тіосечовин та тіосемікарбазидів, для яких складні коливання групи $-\text{NH-C}(=\text{S})-$ розглядались сумісно з врахуванням існуючого при цьому спряження електронної густини груп N-C-S, C-N та NH, що характеризувалось наявністю трьох інтервалів коливань [211]: «В»- смуги, коливання зв'язків C-N та NH з більшим внеском останньої; «D»- смуги, симетричних коливань групи N-C-S ($\text{C}=\text{N}+\text{C}=\text{S}$), з більшим внеском коливань зв'язку $\text{C}=\text{N}$; «E»- смуги, що характеризує подвійний характер зв'язків ($\text{C}=\text{N}+\text{C}=\text{S}$) з більшим внеском останнього [90].

Наведені спектральні дані метал-хелатів Cu(I, II, III), що характеризують комплексоутворення (вузол CuS_4 , або CuS_2Br_2), свідчать про те, що при цьому проходить суттєвий зсув коливань C-N групи у високочастотну область на $45\text{--}117\text{ см}^{-1}$. В загальному вигляді можна констатувати, що збільшення ступеня окиснення центрального іона супроводжується більшим зсувом характеристичних коливань у високочастотну область. У випадку дитіокарбаматної групи характеристичні коливання теж зменшуються, але не так суттєво. Так, частота тіокетогрупи $>\text{C}=\text{S}$, зміщується на $9\text{--}41\text{ см}^{-1}$, а тіоестерної групи $\geq\text{C}-\text{S}-$ – на $12\text{--}45\text{ см}^{-1}$ у високочастотну область у порівнянні з вихідним ТМТД (табл. 3.13). Відновлення ТМТД до N,N-диметилдитіокарбамата натрію доводили зникненням в останньому випадку валентних коливань зв'язку S-S в області 563 см^{-1} , що характерні для “вільного” ТМТД. Типові ІЧ-спектри ТМТД та мідних метал-хелатів у різних ступенях окиснення наведено на рис. 3.6–3.9, інші спектри виділено в додатку Г, рис. Г.1–Г.16.

У зв'язку з дослідженням використання робочих розчинів реагентної переробки пестицидів Тіурам та Фентіурам для знезараження стічних вод гальванічних виробництв нами були синтезовані комплексні сполуки таких металів, ІЧ-характеристики яких наведені у табл. 3.14.

При цьому необхідно відзначити задовільну збіжність характеристичних частот коливань основних груп дитіокарбамінового ліганда для сполук міді (I, II, III), табл. 3.13 та комплексних сполук перехідних 3d-металів. Як виняток, можна рахувати відсутність, або слабку інтенсивність деформаційних симетричних коливань групи $(\text{CH}_3)_2\text{N}$, окрім сполук FeL_2^1 та ZnL_2^1 (додаток Г, рис. Г.1–Г.16).

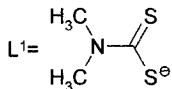
В табл. 3.15 наведені спектральні характеристики деяких металів II групи елементів Періодичної системи на основі модифікованих нами тіурамів. Для наведених спектрів метал-хелатів Ca(II) , Mg(II) , Sr(II) , Ba(II) є характерними чітко фіксовані інтенсивні деформаційні симетричні коливання групи $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ в інтервалі $3460\text{--}3420\text{ см}^{-1}$, а також валентні коливання зв'язку C-H , $(2990\text{--}2820\text{ см}^{-1})$, та валентні коливання зв'язку C-N : C-N , $\nu_1 - 1485\text{--}1430\text{ см}^{-1}$; C-N , $\nu_2 - 1150\text{--}1125\text{ см}^{-1}$. При цьому коливання дитіокарбамідної групи $-\text{C}(=\text{S})\text{S}^-$, або не фіксуються, або мають слабку інтенсивність і не являються характеристичними.

Таблиця 3.13

Спектри ТМТД та мідних хелатних комплексів на його основі

Сполука	ІЧ-коливання, см ⁻¹								Інші коливання
	(CH ₃) ₂ N-, δ _{сим.}	CH ₃ -група		C-N-група		-C(=S)-S ⁻ група		S-S, ν	
		C-H, ν	CH ₃ , δ	C-N, ν ₁	C-N, ν ₂	≡с-с-	>с=s		
L ^I -L ^I	3410	2930	1375	1499	1149	1235	1039	563	1400, 970, 848, 441
NaL ^I	3480	2945	1360	1500	1460	1280	1080	-	1420, 1160, 980, 920, 860, 830, 660, 600
Cu ^I L ^I	3470	2940	1390	1535	1460	1255	1060	-	1160, 990, 880, 720, 515, 455
Cu ^I L ₂ ^I	3432	2923	1388	1524		1250	1049	-	1150, 976, 620, 445
Cu ^{III} L ₂ ^{Br}	3432	2921		1617, 15,77		1236	1048	-	1404, 1164, 964, 441
Cu ^{III} L ₂ ^{L₂}	3424	2922	1389	1565, 1545		1247	1080	-	1420, 1160, 980, 920, 860, 830, 660, 600

Аніон має таку формулу:



Цей факт ми пояснюємо утворенням комплексних сполук із досить високими значеннями константи стійкості. Ми вважаємо, що у випадку більш стійких комплексних сполук коливання дитіокарбамідної групи являються одними із найбільш характеристичних. Це узагальнення яскраво підтверджується даними отриманих ІЧ-спектрів комплексних сполук важких металів Sn(II), Hg(II), Cd(II), та Pb(II) на основі виділених похідних тіурамів. Априорі: комплексні сполуки повинні мати найменші значення добутку розчинності (DP_{MeL_2}) і чітко фіксовані інтенсивні коливання, що належать дитіокарбаміновій групі. У нашому випадку – коливання групи $\geq C-S$ 1250 cm^{-1} , а також групи $>C=S$ $1060-1045\text{ cm}^{-1}$.

Крім цього, необхідно констатувати, що, як у випадку комплексних сполук перехідних 3d-металів, у ІЧ-спектрах важких металів також відсутні коливання групи $(CH_3)_2N-$, інші валентні коливання комплексних сполук важких металів характеризуються чітко фіксованими інтенсивними піками та високою збіжністю коливань окремих груп.

3.5.2 ЯМР – спектральні дослідження тетраметилтіурамдисульфіда та його похідних

У наведених ЯМР-спектрах сполук ТМТД і ТМТС, відповідно рис. 3.10 та 3.11, є характерними два вузьких і інтенсивних синглети протонів CH_3 групи в області 3,57 та 3,48 м.д., як замісників біля атома Нітрогену групи $(CH_3)_2N-$ – і тому вони не розщеплюються [167–169]. Необхідно відзначити, що для ТМТС характерна менша інтенсивність сигналів, що, на наш погляд, пояснюється відсутністю дисульфідного зв'язку S-S.

3.5.3 Термічна стійкість N,N-диметилдитіокарбаматів перехідних 3d-металів

Дослідження термічної стійкості N,N-диметилдитіокарбаматів перехідних 3d-металів (Cu, Zn, Ni) визначалось в зв'язку з можливим їх

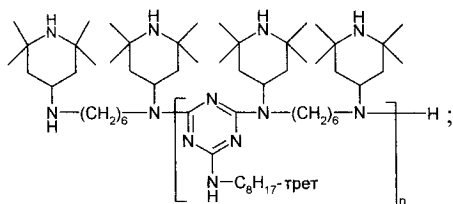
використанням у полімерній матриці на основі вторинного поліетилену як активних термостабілізуючих добавок. Передбачалась часткова або повна заміна N,N-диметилдитіокарбатами перехідних 3d-металів промислових термостабілізаторів класу HALS (фірма «Сіва», м. Базель, Швейцарія), яких відрізняє висока купівельна ціна [210]. Досліджені при цьому складі полімерних композицій наведено у табл. 3.16.

Для отримання гомогенних полімерних композицій їх суміші екструдували на екструдері ЕД-2,2. Швидкість обертання дисків дорівнювала 30 об/хв. Відстань між корпусом та диском екструдера дорівнював 0,004–0,006 м. Екструзію проводили при температурі 200 °С. Отримані при цьому стренги гранулювали на грануляторі, а потім гранули використовували для отримання стандартних зразків методом лиття під тиском.

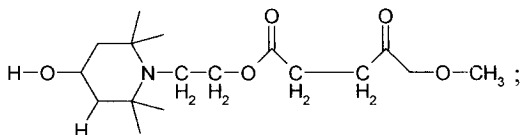
Результати термографічних досліджень наведено на рис. 3.12 та 3.13. У випадку полімерних композицій на основі вторинного поліетилену введення метал-хелатів (ДТКК)₂Me перевищує термостабілізуючу дію промислового стабілізатора Тінувін 783 при такій же масовій долі.

В таблиці 3.16 використовуються такі формули промислових стабілізаторів:

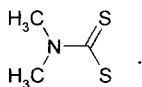
1. Хімасорб 81 –



2. Тінувін 783 –



3. ДТКК: аніон –



Так, втрата маси зразка, що стабілізований Тінувін 783, складає 34 % мас. (рис. 3.12, крива 3), тоді як утрата маси зразка, що стабілізований $(\text{ДТКК})_2\text{Cu}$ лише 25 % мас. Ще більш вражаючі результати були отримані при дослідженні полімерних композицій на основі ПЕНТ (рис. 3.13). Так, втрата маси зразка, що стабілізований Хімасорб 81, складає 63 % мас. (рис. 3.13, крива 1), тоді як втрата маси зразка, що стабілізований $(\text{ДТКК})_2\text{Zn}$ лише 22 % мас. (рис. 3.13, крива 4). Аналіз термостабілізуючої активності промислових та досліджених добавок ми проводили при температурі 450 °С. У випадку полімерних композицій втрата маси розглянутих зразків при їх порівнянні у 1,34 рази менша на користь $(\text{ДТКК})_2\text{Me}$ на основі вторинного ПЕ і у 2,86 рази менша на користь $(\text{ДТКК})_2\text{Me}$ у випадку використання ПЕНТ. Таку різницю ми пояснюємо тим, що, мабуть, вторинний ПЕ уже мав у своєму складі термостабілізуючі добавки.

Таким чином, наведені на рис. 3.12 та 3.13 дані свідчать про високу термічну та термоокислювальну активність досліджених метал-хелатів загальної формули $(\text{ДТКК})_2\text{Me}$ і їх можливе перспективне використання при утилізації та переробці вторинного поліетилену.

Таблиця 3.14

ІЧ-спектри деяких хелатів 3d-металів на основі
N,N-диметилдитіокарбамінової кислоти

Сполука	ІЧ-коливання, см ⁻¹							Інші коливання	
	(CH ₃) ₂ N ⁻ , δ _{сим}	CH ₃ -група		C-N-група		-C(=S)-S ⁻ - група			S-S, ν
		C-H, ν	CH ₃ , δ	C-N, ν ₁	C-N, ν ₂	≥c-s—	>C=S		
L ^I -L ^I	3410	2930	1375	1499	1149	1235	1039	563	1400, 970, 848, 441
Mn ^{II} L ₂ ^I	—	2940	1395	1520	1145	1250	1050, 1025	—	975, 880, 455
Fe ^{II} L ₂ ^I	3420	2990, 2940	1380, 1360	1510	1150	1280, 1215	1010	—	1440, 920, 860, 790, 605, 440
Fe ^{III} L ₃ ^I	—	2935	1395	1530	1150	1255	1060	—	1450, 990, 450
Co ^{II} L ₂ ^I	—	2933	1395	1535	1155	1260	1060	—	1450, 955, 590, 450
Co ^{III} L ₃ ^I	—	2930	1400	1540	1150	1260	1060	—	1450, 955, 690, 590, 450
Ni ^{II} L ₂ ^I	—	2920	1400	1550	1150	1250	1060	—	1445, 980, 830, 450
Zn ^{II} L ₂ ^I	3020	2940	1395	1535	1160	1250	1060	—	1445, 1045, 575, 455

Таблиця 3.15

ІЧ спектри координаційних сполук деяких металів II групи ПС
та важких металів на основі N,N – диметилдитіокарбамінової кислоти

Сполука	ІЧ-коливання, см ⁻¹							S-S, ν	Інші коливання
	(CH ₃) ₂ N-, δ _{сим}	CH ₃ -група		C-N-група		-C(=S)-S ⁻ - група			
		C-H, ν	CH ₃ , δ	C-N, ν ₁	C-N, ν ₂	≥C-S-	>C=S		
L ¹ -L ¹	3410	2930	1375	1499	1149	1235	1039	563	1400, 970, 848, 441
MgL ¹ ₂	3460	2880		1485	1125			—	810
CaL ¹ ₂	3460	2990		1450	1150			—	890,725,675,630
SrL ¹ ₂	3420	2960		1450	1150		1090 1010	—	875
BaL ¹ ₂	3450	2820		1430	1160		1085 1010	—	2470,1750,1630,875,700,645,610
SnL ¹ ₂	—	2940	1395	1530	1150	1250	1060	—	980,450
HgL ¹ ₂	—	2930	1385	1520	1150	1250	1050	—	975,890,860,625,455,445
CdL ¹ ₂	—	2940	1385	1520	1150	1250	1055	—	870,570,450
PbL ¹ ₂	—	2930	1380	1515	1155	1250	1045		975,580,455

Таблиця 3.16

Склади полімерних композицій на основі поліетилену низького тиску (ПЕНТ) та вторинного поліетилену (ПВ)

№ полімерної композиції	Компоненти, (мас. %)		
	Полімер	Промисловий стабілізатор	(ДТКК) ₂ М
1	ПВ,(100)		
2	ПВ,(99,7)	Хімасорб 81, (0,3)	
3	ПВ,(99,7)	Тінувін 783, (0,3)	
4	ПВ,(99,7)		(ДТКК) ₂ Zn,(0,3)
5	ПВ,(99,7)		(ДТКК) ₂ Ni,(0,3)
6	ПВ,(99,7)		(ДТКК) ₂ Cu,(0,3)
7	ПЕНТ,(100)		
8	ПЕНТ,(99,7)	Хімасорб 81, (0,3)	
9	ПЕНТ,(99,7)	Тінувін 783, (0,3)	
10	ПЕНТ,(99,7)		(ДТКК) ₂ Zn,(0,3)
11	ПЕНТ,(99,7)		(ДТКК) ₂ Ni,(0,3)
12	ПЕНТ,(99,7)		(ДТКК) ₂ Cu,(0,3)

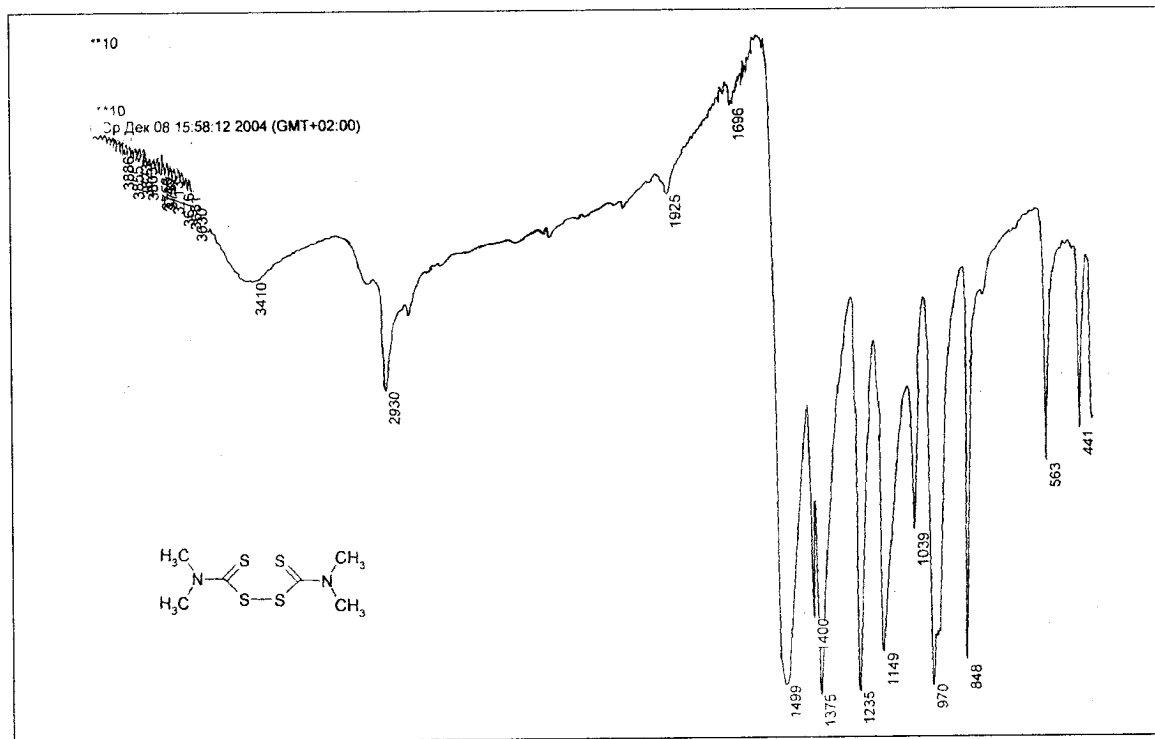


Рис.3.6 ІЧ-спектр тетраметилтіурамдисульфіда

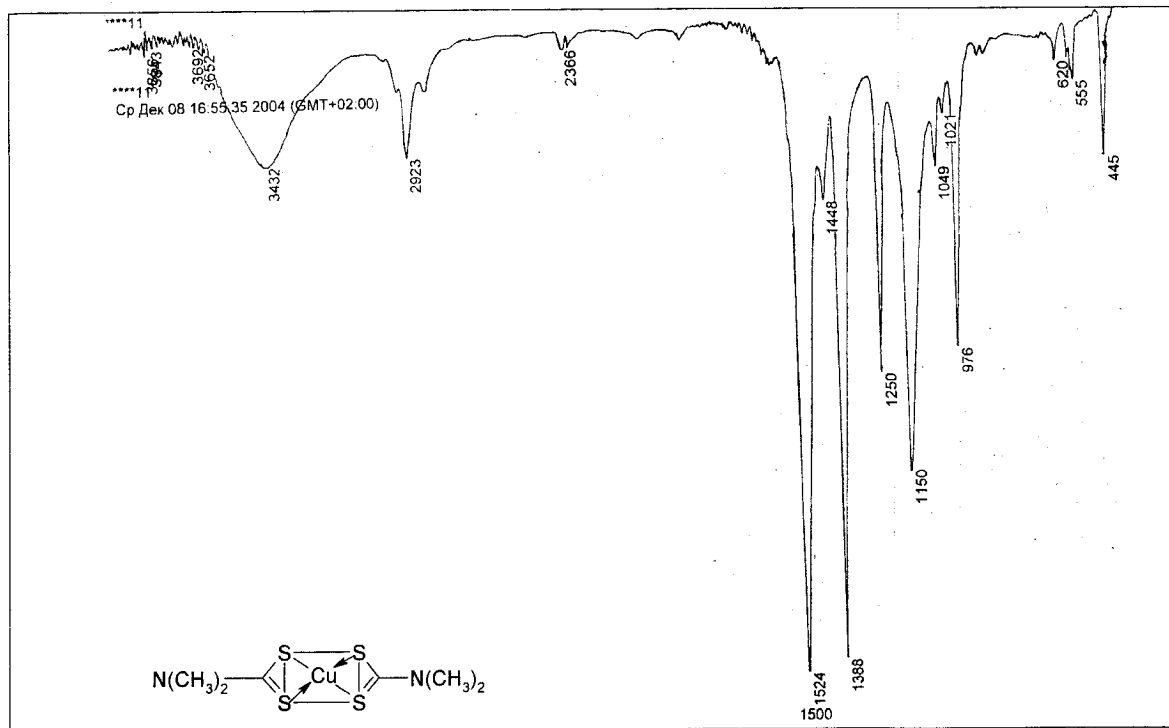


Рис. 3.7. ІЧ-спектр N,N-диметилдитіокарбамато міді(II)

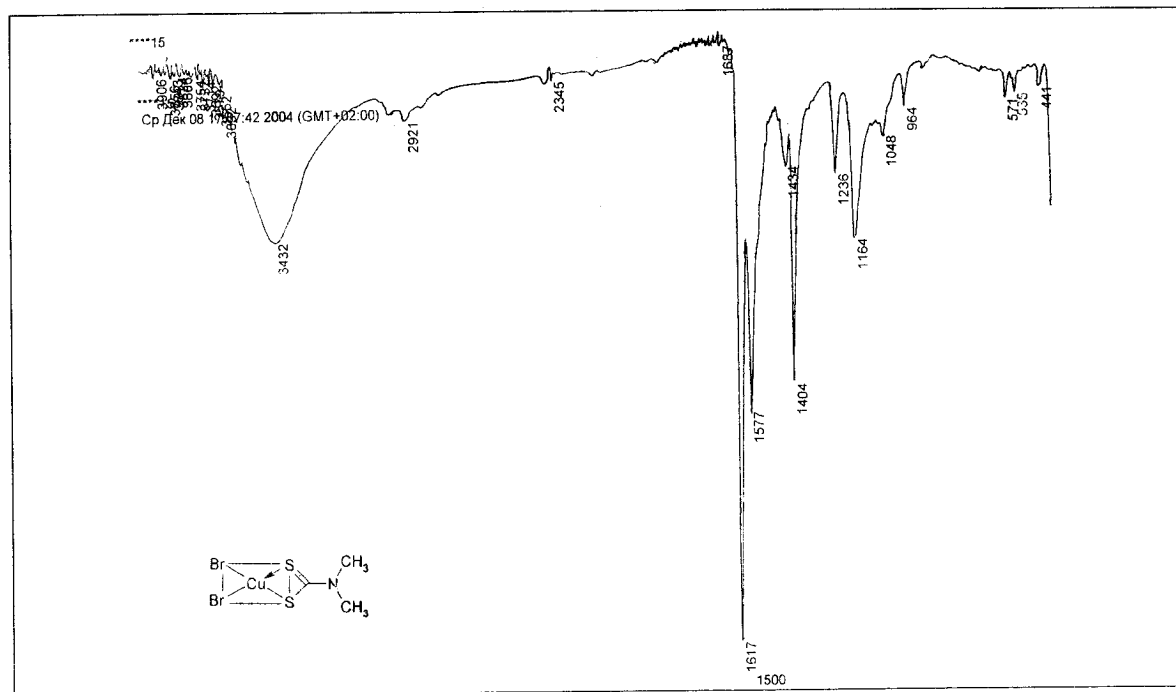


Рис. 3.8. ІЧ-спектр N,N -диметилдитіокарбаматодібромі міді(ІІІ)

Рис. 3.9. ІЧ-спектр ди(μ-бромо)ди(N,N-диметилдитіокарбамато) дибромо мідь(III)

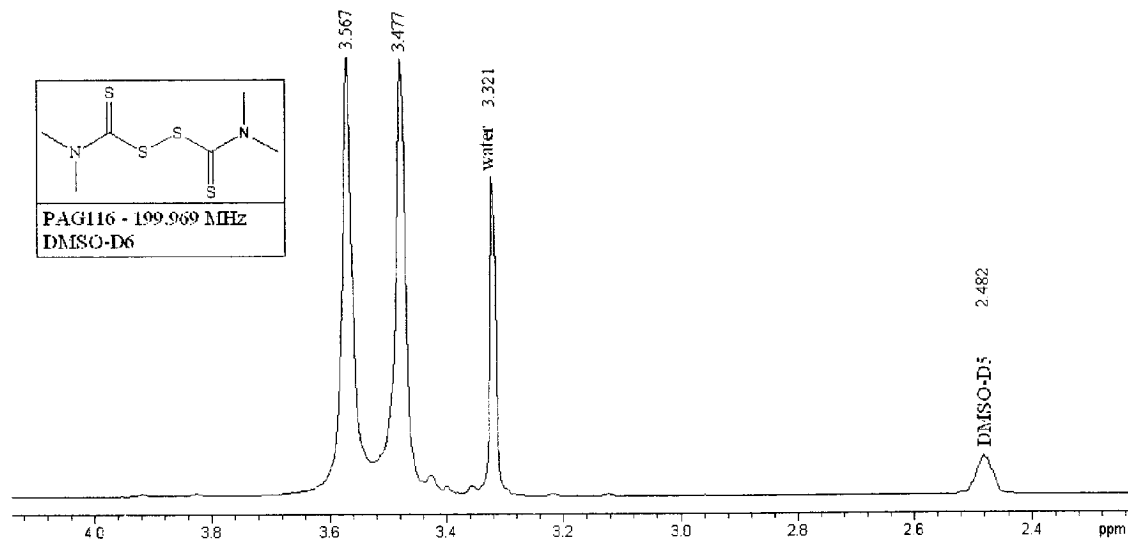


Рис. 3.10. ПМР-спектр тетраметилтіурамдисульфіда.

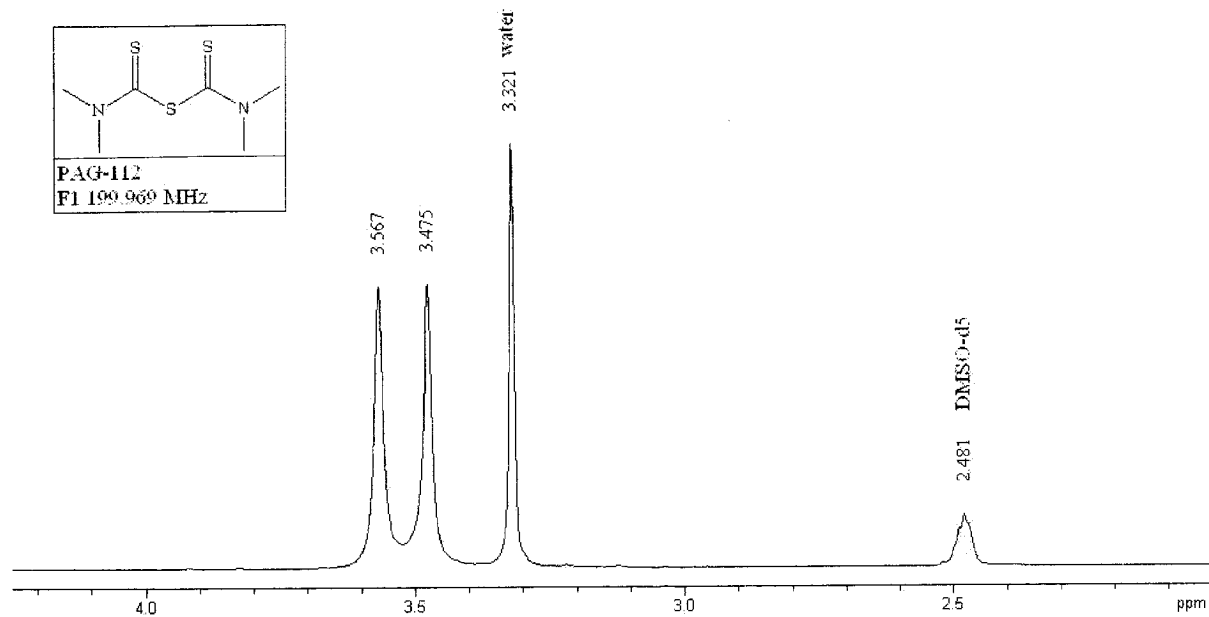


Рис. 3.11. ПМР-спектр тетраметилтіурамсульфіда.

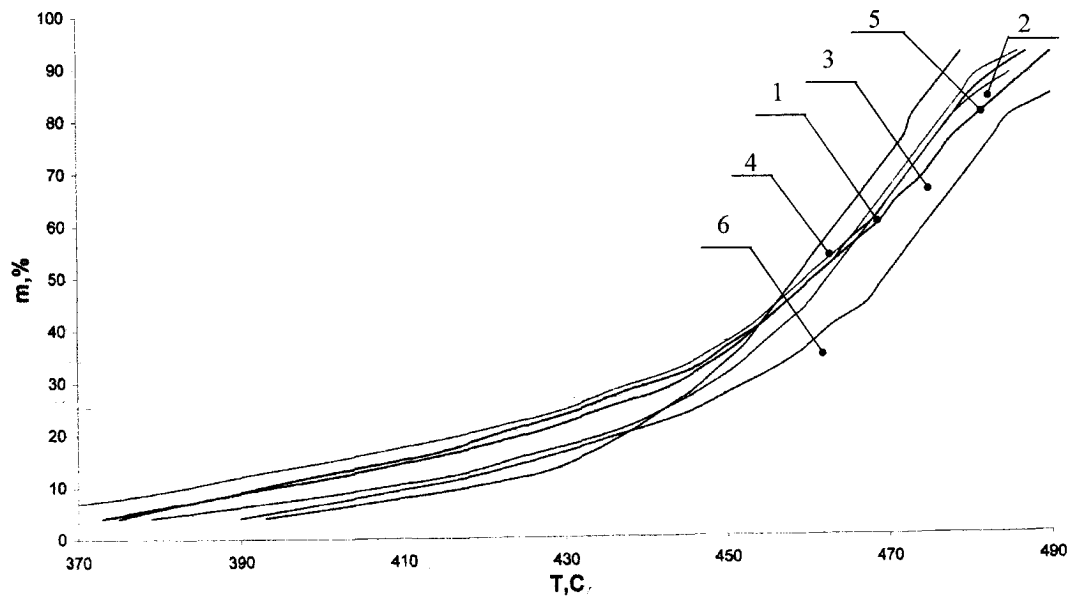


Рис. 3.12. Залежність витрати маси композицій на основі вторинного поліетилену (ПЕ) від температури: 1–ПЕ вторинний; 2–ПЕ вторинний + хімассорб; 3–ПЕ вторинний + тінувін; 4–ПЕ вторинний + ТМТД-Zn; 5–ПЕ вторинний + ТМТД-Ni; 6–ПЕ вторинний + ТМТД-Cu

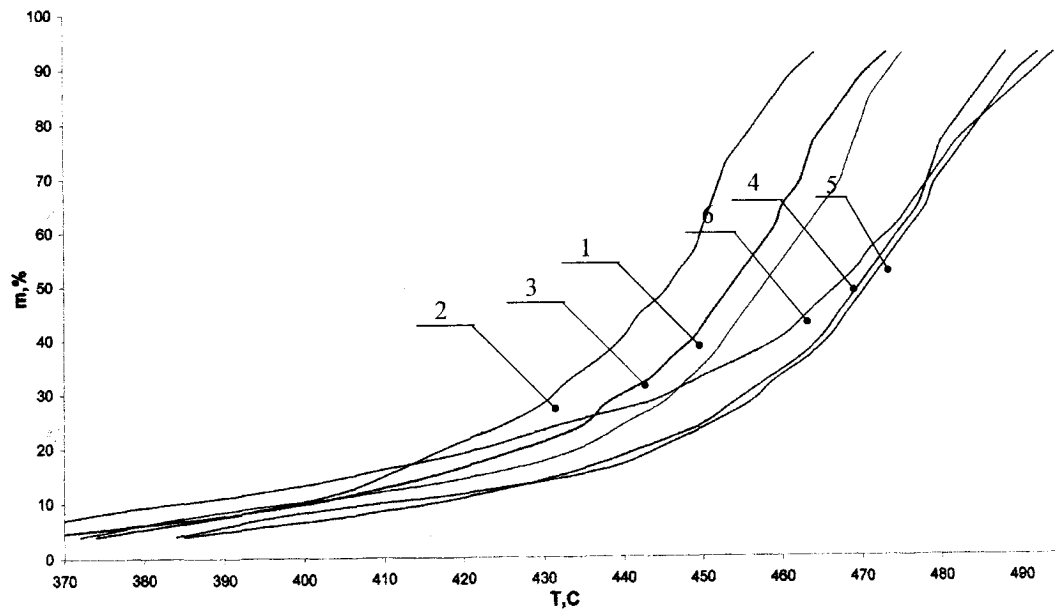


Рис. 3.13. Залежність витрати маси композицій на основі первинного поліетилену (ПЕНТ) від температури: 1-ПЕНТ; 2-ПЕНТ + хімосорб; 3-ПЕНТ + тінувін; 4-ПЕНТ + ТМТД-Zn; 5-ПЕНТ + ТМТД-Ni; 6-ПЕНТ + ТМТД-Cu

3.6 Технологічна схема комплексної переробки пестицидів Тіурам та Фентіурам

В основу розробленої технології було закладено результати отриманих лабораторних досліджень вилучення ТМТД у вигляді метал-хелатів перехідних металів (підрозділи 3.1 та 3.2). Що дозволяє запропонувати універсальну блочно-модульну технологічну схему їх переробки, яка наведена на рис. 3.14.

Технологія вилучення ТМТД із пестицидного препарату Тіурам включала: обробку ПП технічною водою, для чого із лінії ПП через дозатор (поз.1) подавали Тіурам в ємність (поз.2) для розчинення його складових компонентів. Перемішування проводили при температурі 40–50°C на протязі 20 хвилин. Після цього реакційну масу відфільтровували на центрифугі (поз.7), відділяючи водний розчин сульфїтно-спиртової барди та емульгатора ОП-7/ОП-10, а осад № 1 подавали в основний реактор (поз.3) відновлення ТМТД до натрієвої солі диметилдитіокабамінової кислоти, додаючи туди ж еквівалентну кількість лужного розчину NaOH та сульфіда натрію. Перемішування проводили при температурі 50–60 °C протягом однієї години. Реакційну масу подавали на центрифугу (поз.8), де відфільтровували осад № 2 (компоненти 3,5). Фільтрат подавали в реактор (поз.4) для утворення метал-хелатів перехідних 3d-елементів, для чого туди ж додавали еквівалентну кількість солі металу MeAn_2 . Реакцію комплексоутворення проводили при перемішуванні та нагріванні реакційної маси до 50–60 °C на протязі 30 хвилин. Реакційну масу із реактора 4 подавали на центрифугу (поз.9), де відфільтровували осад кінцевого метал-хелату, а потім висушували його в сушильній камері (поз.10). Фільтрат 3 збагачений неорганічними солями Na_2SO_3 та NaCl , а також втратами різних компонентів на означених стадіях подавали у випарний апарат (поз.5), де частково (2/3 об'єму) упарювали воду, конденсували її в конденсаторі (поз.6) та подавали в оборотний цикл для технічної води. Залишки неорганічних солей, після охолодження солевого розчину та утворення осаду солей, подавали на контейнеризацію. Необхідно відзначити, що розроблена технологічна схема утилізації ПП Тіурам повністю задовольняє технологічні вимоги утилізації ПП Фентіурам.

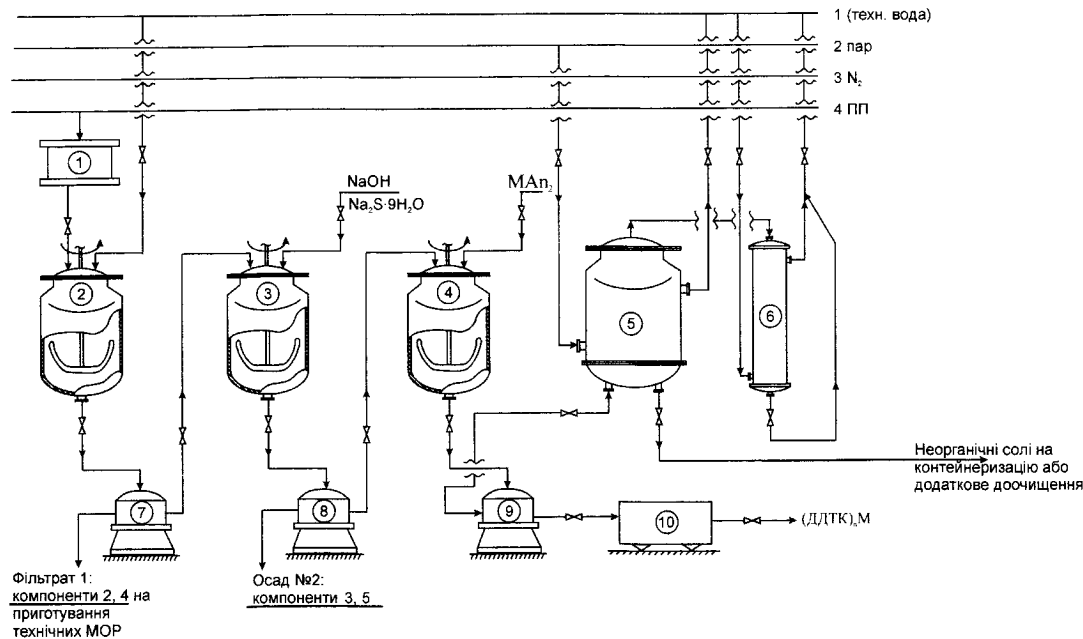


Рис. 3.14. Технологічна схема універсальної блочно-модульної установки переробки сірковмісних пестицидних препаратів Тіурам і Фентіурам, де: 1 – дозатор для пестицидних препаратів (ПП); 2 – ємність для розчинення ПП у воді; 3 – основний реактор відновлення ТМТД до ДТККNa; 4 – реактор утворення метал-хелатів $(ДТКК)_nMe$; 5 – випарний апарат; 6 – конденсатор; 7, 8, 9 – центрифуги для фільтрування осадів; 10 – сушильна камера.

РОЗДІЛ 4

ОЦІНКА ВУЛКАНІЗАЦІЙНОЇ АКТИВНОСТІ N,N-ДИМЕТИЛДИТІОКАРБАМАТІВ ПЕРЕХІДНИХ 3D-МЕТАЛІВ, ПРОТИЗНОСНИХ ТА АНТИФРИКЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПРИСАДНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ЇХ ОСНОВІ

4.1 Дослідження вулканізаційної активності виділених тіурамів та N,N-диметилдитіокарбаматів металів

Гумопереробній промисловості України сьогодні не вистачає багатьох хімічних компонентів. Так, наприклад, із 115 хімічних сполук для виробництва шин в Україні випускається лише 37 компонентів. У промисловості гумотехнічних та кабельних виробництв стали дефіцитними сульфенаміди, тіазольні та інші найбільш поширені прискорювачі вулканізації. Наприклад, 1 тонна сульфенамідного прискорювача коштує для гумової промисловості 5766 доларів США, при їх потребі на внутрішньому ринку України 2400 тонн на рік. В зв'язку з цим, дуже гостро стоїть питання про створення прискорювачів вулканізації, як рівноцінних замінників промислових похідних на основі вторинної промислової сировини (тетраметилтіурамдисульфідів, сульфенаміду Me та інших), оскільки домішки типу нітрозоморфоліну та нітрузоамінів є типовими канцерогенами і становлять значну небезпеку для довкілля [189].

У зв'язку з цим, актуальною є розробка нових екологічно безпечних технологій отримання прискорювачів вулканізації, в тому числі і з використанням непридатних сірковмісних пестицидних препаратів, що дозволяє одночасно досягти покращення екологічної ситуації в Україні [198].

4.1.1 Вулканізаційна активність тіурамів та їх можливе використання в промислових гумових сумішах

Для оцінки тіурамвмісних добавок, отриманих при реагентній переробці непридатних пестицидів Тіурам та Фентіурам, як потенційно вулканізаційно-активних інгредієнтів в еластомерних композиціях [162], нами були проведені випробування модельних гумових сумішей на основі СКІ-3 із застосуванням досліджених добавок. Ефективність досліджених добавок ТМ-1-ТМ-6 оцінювалась у порівнянні з дією

традиційних прискорювачів вулканізації: тіурам Д, ДФГ, альтакс [162].

Випробування вулканізаційної активності добавок ТМ-1-ТМ-6 проводили при температурі вулканізації 145, 155, 165 °С і при їх концентраціях в гумових сумішах 0,6 та 1,2 мас.ч. на 100 мас.ч. каучуку; концентрація прискорювачів складала: для тіураму Д – 0,6 мас.ч.; для ДФГ – 0,53 мас.ч.; для прискорювачів групи ДФГ+альтакс – 3,0 + 0,8 мас.ч. Остання суміш прискорювачів (ДФГ+альтакс) використовувалась як контрольна, оскільки вона широко застосовується у промисловості гумотехнічних виробів.

Отримані на реометрі Monsanto кінетичні криві вулканізації (табл. 4.1) свідчать про те, що всі досліджені сполуки, окрім сполуки ТМ-3, проявляють вулканізаційну активність. Сполуки ТМ-5 та ТМ-6 у концентрації 0,6 мас.ч. проявляють вулканізаційну активність на рівні промислових прискорювачів вулканізації: тіураму Д (0,6 мас.ч.), ДФГ (3,0 мас.ч.) та альтакса (0,3 мас.ч.),[205].

Розрахунки кінетичних кривих вулканізації дозволяють оцінити вулканізаційні характеристики модельних композицій з СКІ-3 з дослідженими тіурамвмісними добавками, які були застосовані в різних концентраціях та при різних температурах (табл. 4.1).

Досліджені модельні гумові суміші, де застосовувалась сполука ТМ-3, характеризуються малим числом початку вулканізації (t_s), коротким індукційним періодом зшивання (t_n) та невеликим часом повної витрати прискорювача (t_{dis}), що характеризує досліджені тіурамвмісні добавки, як прискорювачі вулканізації високої активності. Також всі модельні гумові суміші показали високий сумарний ефект у порівнянні з відомими прискорювачами вулканізації, а також час досягнення оптимального ступеня вулканізації, що показує ефективність застосування добавок, що досліджувались.

Таким чином, з урахуванням вулканізаційної активності за показниками ступеня зшивання полімеру в гумовій суміші, оптимального часу вулканізації, можна побудувати наступний ряд активності досліджених сполук при концентрації 0,6 % мас. в порівнянні з промисловим прискорювачем (тіурам Д): тіурамД>ТМ-6>ТМ-5>ТМ-1>ТМ-2>ТМ-4>ТМ-3.

Виходячи із позитивних результатів вулканізаційної активності досліджених добавок, отриманих із пестицидних препаратів Тіурам та Фентіурам, було цікаво здійснити подальше їх дослідження в гумових сумішах та вулканізатах промислового типу. Одним із важливих напрямів використання тіурамів є їх застосування в складі вулканізуючих систем для гумових сумішей на основі бутадієннітрильних каучуків [189]. Виходячи із цього, оцінку впливу тіурамвмісних добавок на комплекс властивостей гумових сумішей та гум промислового типу здійснювали у композиціях на основі комбінації бутадієннітрильних каучуків, яка використовувалась для виготовлення формових гумово-технічних виробів (ГТВ) наступного складу (мас.ч.): каучук СКН-26АОМ (50); каучук СКН-18ОМ (50); сірка (0,11); оксид цинку (1,00); стеаринова кислота (1,2); діафен ФП (1,00); параоксінеозон (1,0); технічний вуглець П-803 (70,0); каолін (48,5); дибутилфталат (25,0); нітроза (0,5). Вивчення ефективності добавок ТМ-1 і ТМ-2 здійснювали в залежності від їх дозування (1,2; 2,4; 4,8 мас.ч.) відносно 2,4 мас.ч. промислового прискорювача вулканізації тіураму Д в серійних композиціях.

Отримані на реометрі Monsanto кінетичні криві вулканізації свідчать про те, що добавки ТМ-1 і ТМ-2 в складі ефективних вулканізуючих систем СКН мають достатньо високу вулканізуючу активність яка підвищується із зростанням їх дозування. Так, із підвищенням дозування ТМ-1 від 1,2 до 2,4 мас.ч. та до 4,8 мас.ч. ступінь зшивання гум, про яку можна посередньо судити за значеннями реометричного показника підвищується, відповідно, в 2,5 та 4,4 рази (табл. 4.2). Така ж закономірність характерна і для добавки ТМ-2.

Однак впливу на основні пружно-міцнісні властивості гум між дослідженими добавками ТМ-1 і ТМ-2 має місце суттєва різниця. Так, якщо для ТМ-1 із зростанням його дозування відбувається значне підвищення умовної міцності (f_p) та відносного подовження (ϵ) досліджених гум, то для ТМ-2 лише незначне підвищення умовної міцності при одночасному зниженні значень умовного подовження вулканізації (табл. 4.2). Добавка ТМ-1 забезпечує рівень пружно-міцнісних властивостей гумах вище норми при дозуваннях 2,4; 4,8 мас.ч., тоді як

гуми із добавкою ТМ-2 не досягають рівня властивостей за нормами контролю по всьому інтервалі концентрацій.

Таблиця 4.2

Властивості сумішей та вулканізаторів із використанням
тіурамвмісних добавок ТМ-1 та ТМ-2

Показник	Норма контролю	Прискорювач, (мас. ч.)						
		Тиурам Д (2,4)	ТМ-1			ТМ-2		
			(1,2)	(2,4)	(4,8)	(1,2)	(2,4)	(4,8)
Властивості гумових сумішей								
M _L , дН·м		12,0	12,5	8,0	8,0	12,0	8,5	8,0
M _{HF} , дН·м		4,8	24,0	36,5	58,0	23,0	37,0	37,0
ΔM, дН·м		36,0	11,5	28,5	50,0	11,0	28,5	29,0
t _s , хв.		2,3	3,8	2,9	2,5	3,3	3,0	2,6
t _{c90} , хв.		9,5	9,3	9,8	9,1	9,5	10,5	9,0
R _V , хв.		9,4	18,2	14,5	15,2	16,1	13,3	15,6
V _C , дН·м/хв		5,0	2,1	4,1	7,5	1,7	3,8	7,5
Властивості вулканізаторів								
Твердість по Шору, ум. один.	50-65	67	61	58	62	59	61	61
f _p , МПа	7,0	7,6	4,8	7,5	8,3	4,0	6,7	6,8
ε, %	300	370	355	470	485	360	270	245
Q, %	12	12	28	6	6	28	12	12

По комплексу технологічних та фізико-хімічних властивостей, які надають сумішам та гумам з СКН добавки ТМ-1 та ТМ-2, добавка ТМ-1 значно краща, ніж добавка ТМ-2. При дозуванні, рівному промислового прискорювачу тіураму Д (2,4 мас.ч.), ТМ-1 забезпечує менший ступінь зшивання: ΔM дорівнює 28,5 дН·м, проти 36,0 дН·м у контрольної гуми, а при дозуванні ТМ-1 4,8 мас.ч. відбувається підвищення показника ΔM гуми в 1,4 рази відносно показника контролю серійної гуми. Тобто для подальших досліджень добавка ТМ-1 може бути рекомендована в більшому дозуванні, ніж серійний прискорювач тіурам Д із забезпеченням при цьому високих фізико-механічних властивостей промислових ГТВ.

4.1.2 Вулканізаційна активність N,N-дитіокарбаматів металів

Окрім сірковмісних сумішей на основі тіурамів (розділ 5.1.1), нами як прискорювачі сірчаної вулканізації гумових сумішей на основі дієнових каучуків були досліджені N,N-дитіокарбамати металів загальної формули (ДТКК)₂Me, (Meⁿ⁺=Cu²⁺, Cu⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Co²⁺). Дослідження дитіокарбаматів металів, як індивідуальних прискорювачів сірчаної вулканізації, проводили в ненаповнених модельних композиціях наступного складу, (мас.ч.): каучук СКІ-3 (100,0), сірка (1,0), оксид цинку (5,0), стеаринова кислота (2,0), прискорювач (2,5·10⁻³ моль). Вулканізаційну активність метал-хелатів, що досліджувались, проводили у порівнянні з ефективністю відомих органічних прискорювачів вулканізації з таким же еквімолярним вмістом.

Таблиця 4.1

Вулканізаційні характеристики гумових сумішей з СКІ-3 та різними тіурамвмісними добавками при різних температурах і концентраціях

Прискорювач	Кількість, % мас.	Температура, °С	M _{HF} , дН·м	M _{HF} -M _H , дН·м	t ₅ , хв.	t ₉₀ , хв.	V _c , дН·м/хв	K ₁ , хв. ⁻¹	K ₂ , хв. ⁻¹	t _{is} , хв.	t _{dis} , хв.
Тіурам Д	0,60	145	16,77	12,99	4,95	14,50	1,12	0,17	0,13	6,00	8,00
		155	16,25	12,55	3,10	7,50	2,35	0,29	0,24	0,34	3,80
		165	16,63	12,00	2,20	4,70	3,92	0,37	0,48	2,70	3,00
ДФГ	0,53	145	11,47	6,42	7,75	43,75	0,13	0,20	0,02	5,00	16,00
		155	11,25	6,55	3,63	17,50	0,35	0,45	0,06	2,00	3,00
		165	11,80	6,65	2,30	8,12	0,85	0,50	0,14	2,20	3,06
ДФГ+аль-такс	3,00+0,30	145	16,60	11,12	1,05	5,80	1,90	1,25	0,33	0,80	1,20
		155	17,20	12,20	0,70	4,85	2,41	1,25	0,55	0,80	1,00
		165	17,55	12,25	0,62	3,50	3,47	2,00	0,67	0,50	0,70
ТМ-1	0,60	145	13,80	7,30	5,50	13,75	0,68	0,15	0,20	6,90	8,60
		155	13,30	7,05	3,30	7,00	1,45	0,31	0,28	3,20	4,00
		165	12,60	7,10	2,25	4,75	2,16	0,40	0,42	2,50	3,00
ТМ-1	1,20	145	16,10	10,40	3,15	8,85	1,56	0,31	0,12	3,20	3,90
		155	16,00	10,05	2,35	5,35	2,82	0,36	0,37	2,80	3,00
		165	14,60	9,80	1,65	3,70	3,80	0,63	0,48	1,60	2,00
ТМ-2	0,60	145	12,80	6,45	19,50	7,80	0,17	0,09	0,09	5,90	7,00
		155	12,20	6,10	4,00	11,50	0,61	0,27	0,15	3,70	4,10
		165	11,70	5,80	2,95	7,25	0,98	0,35	0,36	2,90	3,60
	1,20	145	14,45	9,50	3,70	10,10	1,18	0,31	0,08	3,20	4,20
		155	14,70	9,45	2,45	6,10	2,05	0,38	0,32	2,60	3,10
		165	13,60	9,00	1,75	4,00	3,16	0,63	0,43	2,60	1,90
ТМ-4	0,06	145	11,30	6,55	3,05	9,75	0,73	0,42	0,13	2,40	3,00
		155	10,50	6,00	2,45	6,25	1,16	0,38	0,42	2,60	3,60

Продовження табл. 4.1

Прискорювач	Кількість, % мас.	Температура, °С	M_{HF} , дН·м	$M_{HF}-M_{H_2}$, дН·м	t_{90} , хв.	t_{90} , хв.	V_{c_1} , дН·м/хв.	K_1 , хв. ⁻¹	K_2 , хв. ⁻¹	t_{90} , хв.	t_{dis} , хв.
	1,20	165	10,10	5,35	1,90	4,00	1,83	0,55	0,45	1,80	2,10
		145	13,50	7,30	3,25	8,50	1,06	0,36	0,13	2,80	3,20
		155	13,40	7,05	1,90	4,30	2,06	0,56	0,38	1,80	2,00
		165	13,20	7,50	1,55	3,33	3,23	0,63	0,65	1,60	2,00
ТМ-5	0,06	145	16,50	11,20	5,20	12,00	1,34	0,16	0,19	6,40	8,00
		155	16,05	10,95	3,20	6,30	2,84	0,28	0,42	3,60	4,00
		165	15,75	11,00	2,20	4,20	4,48	0,38	0,63	2,60	3,05
	1,20	145	20,70	15,05	3,95	11,00	1,78	0,25	0,09	4,00	6,00
		155	19,80	14,00	2,50	6,50	2,90	0,33	0,29	3,00	3,50
		165	19,85	14,35	1,90	4,05	5,53	0,38	0,67	2,60	3,00
	0,06	145	17,05	11,55	5,10	13,15	1,17	0,15	0,21	6,80	8,00
		155	16,80	11,05	3,25	6,60	2,67	0,26	0,53	3,80	4,00
ТМ-6	1,20	165	16,00	11,00	2,20	4,25	4,34	0,38	0,59	2,60	3,98
		145	20,05	14,25	4,15	11,25	1,67	0,21	0,12	4,80	6,50
		155	19,40	13,90	2,75	6,00	3,54	0,29	0,43	3,40	3,80
		165	19,00	13,95	1,90	3,92	5,63	0,42	0,63	2,40	3,05

Прискорюючи дію органічних молекул на процес сірчаної полімеризації *цис*-1,4-поліізопрена (ПІ) фіксували даними реометричних досліджень при оптимальній температурі 428К [204], а також даними пружно-міцнісних властивостей досліджених гумових сумішей. Досліджено (рис. 4.1), що залежність модуля зсуву від тривалості вулканізації досліджених модульних композицій з ПІ для більшості дитіокарбаматів металів має монотонно затухаючий або S- подібний вигляд, що характеризується наявністю короткочасного індуктивного періоду. При цьому можна констатувати, що визначаючий вплив на характер кінетичної кривої має природа металу у складі досліджених метал-хелатів. Крім того, приведені у табл. 4.3 дані свідчать, що на вулканізаційну активність диметилдитіокарбаматів металів, похідних тіурамів впливають як природа катіона металу, так і будова самого тіурамового прискорювача. Причому це має місце як на стадії утворення проміжного сульфуючого комплексу, так і на стадії утворення вулканізаційних зшивок. Наприклад, час повної витрати прискорювача (t_{dis}) від $(ДТКК)_2Cu^{2+}$ або $ДТККCu^+$ до $(ДТКК)_2Co^{2+}$ і $(ДТКК)_2Zn^{2+}$ зростає майже в 2 рази. При цьому проходить аналогічне зниження показника умовної константи і індукційного періоду зшивання K_1 .

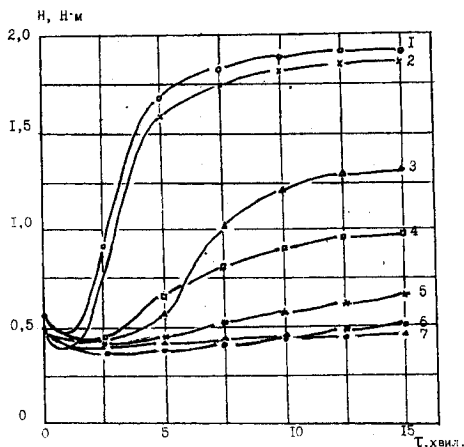


Рис. 4.1 Кінетика сірчаної вулканізації СКІ-3 при температурі 438К в присутності N,N-дитіокарбаматів металів: $(\text{ДТКК})_2\text{Cu}^{2+}$, ДТККCu^+ , $(\text{ДТКК})_2\text{Zn}^{2+}$, $(\text{ДТКК})_2\text{Ni}^{2+}$, $(\text{ДТКК})_2\text{Co}^{2+}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NC}(=\text{S})\text{SR}$, де $\text{R}=\text{C}_{20}\text{-C}_{25}$ алкільного радикалу, суміш без прискорювача.

Відсутність іону металу в структурі похідного дитіокарбамінової кислоти $((\text{CH}_3)_2\text{NC}(=\text{S})\text{SR})$ призводить до втрати прискорюючої (активуючої) дії в процесі сірчаної вулканізації поліізопрена (ПІ) сполуками цього класу і, відповідно, до неможливості забезпечення необхідного ступеня зшивання, що може представляти практичний інтерес (рис. 4.1).

На стадії утворення вулканізаційних зшивок в складі ПІ природа катіону металу похідних дитіокарбамінової кислоти призводить до значних змін наступних показників:

- швидкості вулканізації (V_c);
- умовної константи швидкості вулканізації (K_2);
- ефективної енергії активації процесу вулканізації ($E_{\text{акт}}$);
- ступеню зшивання полімеру, на яку вказують дані величини M_{HF} - M_L , (табл. 4.3).

З врахуванням значень перерахованих показників, в залежності від природи металу, активність дитіокарбаматів металів, як прискорювачів вулканізації ПІ, зменшується від $(\text{ДТКК})_2\text{Cu}^{2+}$, $(\text{ДТКК})_2\text{Zn}^{2+}$ до $(\text{ДТКК})_2\text{Ni}^{2+}$ та $(\text{ДТКК})_2\text{Co}^{2+}$ (рис.4.2). Крім того, при підвищенні

температури від 420 до 460 К для більш активних прискорювачів швидкість їх вулканізуючої дії зростає значно швидше, ніж для менш активних $(\text{ДТКК})_2\text{Ni}^{2+}$ та $(\text{ДТКК})_2\text{Co}^{2+}$, як це показано на рис. 4.2.

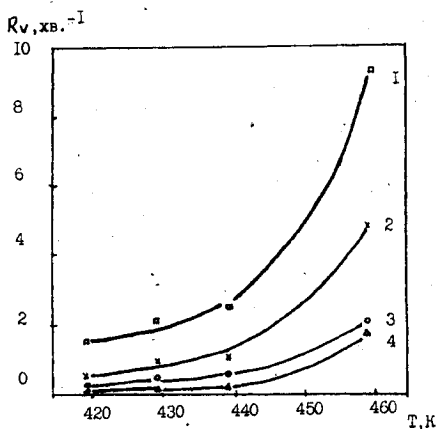


Рис. 4.2 Залежність швидкості вулканізації композицій з поліізопреном та різними прискорювачами від температури: 1. $(\text{ДТКК})_2\text{Cu}^{2+}$, 2. $(\text{ДТКК})_2\text{Zn}^{2+}$, 3. $(\text{ДТКК})_2\text{Ni}^{2+}$, 4. $(\text{ДТКК})_2\text{Co}^{2+}$.

Отримані в результаті проведених досліджень дані (рис. 4.2, табл. 4.3) свідчать про те, що ряд досліджених сірковмісних добавок по своїй вулканізаційній активності перевищує такі промислові прискорювачі, як тіурам Д [189]. $(\text{ДТКК})_2\text{Ni}^{2+}$ можна охарактеризувати як малоактивний прискорювач сірчаної вулканізації ПІ, так як за швидкістю і ступенем вулканізації він дещо поступається відомому промисловому прискорювачу середньої активності – дифенілгуанідину (ДФГ). Диметилдитіокарбамат кобальту(ІІ) взагалі не проявляє індивідуальної прискорювальної дії при сірчаній вулканізації ПІ.

Таким чином, приведені дослідження свідчать, що ефективність диметилдитіокарбамінової кислоти, як прискорювача сірчаної вулканізації ПІ, в основному, визначається природою металу, як комплексоутворювача відповідних метал-хелатів. Проведені в останній час квантово-хімічні дослідження будови диалкілдитіокарбаматів деяких металів напівемпіричним методом самопогодженого поля в наближенні РМЗ підтверджують, що зміни в геометрії та електронній будові

при утворенні комплексів проходить в основному у фрагменті $>NC(=S)S^-$ органічного ліганда [32]. При цьому природа металу виявляє великий вплив на геометрію комплексу, перерозподіл електронної густини в комплексі (перш за все, в хелатному вузлі MeS_4) та «міцність» зв'язку $Me-S$ [33].

Таблиця 4.3

Вулканізаційно-кінетичні та пружно-міцнісні властивості модельних композицій з ПП*

Прискорювач	$M_{II}-M_{I}$, дН·м	V_c , дН·м/хв.	t_{dis} , хв.	K_1 , хв. ⁻¹	K_2 , хв. ⁻¹	$E_{акт}$, кДж/ моль	f_{500} , МПа	f_p , МПа	ε , %
ДТККСu ⁺	1,45	0,22	2,80	0,50	0,22	30,30	2,70	21,20	795
(ДТКК) ₂ Cu ²⁺	1,47	0,24	2,60	0,50	0,23	30,50	3,50	18,50	695
(ДТКК) ₂ Zn ²⁺	0,91	0,11	5,40	0,21	0,33	32,70	1,80	11,20	890
(ДТКК) ₂ Ni ²⁺	0,53	0,07	3,20	0,38	0,09	51,10	0,80	3,20	945
(ДТКК) ₂ Co ²⁺	0,38	0,02	5,00	0,33	0,04	72,50	0,10	0,10	860
(C ₂ H ₅) ₂ NC(=S)SR ^{**}	0,21	0,01	7,50	0,17	0,06	—	—	—	—
Тиурам Д	1,13	0,44	2,40	0,50	0,44	28,80	4,30	14,90	775
ДФГ	0,71	0,09	3,20	0,50	0,10	46,90	0,90	8,70	1030
Сульфенамід Ц	1,12	0,18	8,80	0,12	0,54	42,50	2,20	13,30	890

Примітки: 1.* – оцінка вулканізаційно-кінетичних параметрів досліджених композицій проводилась за даними реометрії при температурі 428 К; 2.** – добавка (C₂H₅)₂NC(=S)SR не забезпечувала дослідженим композиціям ефективного структурування при температурі 428 К.

Очевидно, можна вважати, що останній параметр може визначати, в першому наближенні, ефективність прискорюючої дії досліджених метал-хелатів у випадку сірчаної вулканізації ПП. Автори роботи [33] визначали «міцність» зв'язку його енергією ($E_{зв}$). Визначення $E_{зв}$ в складних молекулах являє собою досить важке завдання, тому автори ввели таку еквівалентну величину, як силова стала зв'язку ($K_{зв}$), табл. 4.4.

Наведена в табл. 4.4 залежність силової сталої зв'язку $Me-S$: $Cu^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+}$ неоднозначно корелюється з встановленою нами залежністю вулканізаційної активності для N,N-дитіокарбаматів металів від природи останніх: $Cu^{2+} > Cu^{+} > Zn^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+}$. Очевидно, наведені у роботі [33] напівемпіричні методи самоузгодженого поля в наближенні РМЗ мають добру кореляцію лише для металів 3d-перехідного ряду.

Таблиця 4.4

Силові сталі зв'язку Me-S та C=N в диалкїлдитіокарбаматах деяких металів, розрахованих методом РМЗ*, [33]

Об'єкт досліджень	Силова постійна зв'язку, Н/см	
	M-S	C=N
(ДЕДТК) ₂ Cu	2,45	3,18
(ДЕДТК) ₂ Ni	1,53	3,40
(ДЕДТК) ₂ Zn	0,74	3,43
(ДЕДТК) ₂ Cd	0,31	3,43

Примітки: 1.* – заміна в алкільному радикалі загальної формули $(\text{Alk})_2\text{NC}(=\text{S})\text{S}^-$, CH_3 на C_2H_5 не має суттєвого впливу на комплексоутворюючу спроможність фрагменту $>\text{NC}(=\text{S})\text{S}$; 2. Умовне позначення: ДЕДТК – $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NC}(=\text{S})\text{S}^-$.

4.2 Протизносні і антифрикційні властивості присадних матеріалів із класу тіурамів та їх комплексних сполук в індустріальних оливах

Раніше для естерів та інших поширених похідних дитіокарбамінових кислот встановлені протизадирні, протизносні та антифрикційні властивості у складі різних мастильних композицій та олив [192, 206]. Ефективність протизадирних властивостей цієї групи присадок може бути зумовлена наявністю в їх складі активних нуклеофільних центрів атомів Нітрогену та Сульфуру, тоді як протизносні та антифрик тоді як протизносні та антифрикційні властивості дитіокарбаматів металів, на наш погляд [191], пояснюються наявністю у їх складі тіонного та тіольного Сульфуру, тобто дитіокарбокисльного залишку.

Як протизносні та антифрикційні добавки до індустріальної оливи И-20А та багатоцільової промислової оливи ИГП-114 нами були досліджені композиційні матеріали на їх основі з введенням до їх складу каталітичної кількості (до 0,15 %) N,N-диметилдитіокарбамата міді(II) у випадку реалізації ефекту вибіркового переносу [207] та у кількості до 3,0 % мас. у випадку металоплакування металевої поверхні тертя [208].

Індустріальна олива И-20А була взята на Кременчуцькому НПЗ, («Укртатнафта», м. Кременчук), а олива ИГП-114 на Новокуйбишевському НПЗ, («Куйбишевнефтеоргсинтез», м. Новокуйбишевськ, РФ).

Дослідження антифрикційних та протизносних властивостей мастильних композицій, до яких входив N,N-диметилдитіокарбамат міді(II), проводили на машині тертя типу СМЦ-2 з парами тертя «колодка-ролик» і швидкістю ковзання 3,0 м/с та шляхом тертя $3 \cdot 10^3$ м. Матеріал ролика – сталь 45, колодки бронза – БрАЖ9-4. Коефіцієнт взаємного перекривання дорівнював 0,13. Початкова шорсткість 0,30–0,62 мкм для сталюго зразка і 0,62–0,80 мкм – для бронзового. При дослідженні знос реєстрували ваговим методом на аналітичних терезах ВЛР-200, по ГОСТ 24104-80. Температуру у зоні тертя вимірювали хромель-копелевою термопарою, а силу тертя – за допомогою тензобалки.

Деякі із досліджених мастильних композицій готували по слідуочій методиці. До 97 мл індустріальних олив И-20А при нагріванні до 70–90 °С добавляли 3,0 г N,N-диметилдитіокарбамато міді(II) і перемішували реакційну масу до повного розчинення введенного металхелату. Реакційну суміш охолоджували до температури 50 °С, приливали 3,5 мл «Хлорефу-40» та витримували при перемішуванні ще 15 хвилин до утворення однорідного гомогенного розчину. Охолоджена до кімнатної температури мастильна композиція готова до проведення трибохімічних досліджень. Інші мастильні композиції готували аналогічно.

Отримані мастильні композиції стосовно якісного та кількісного вмісту приведені у табл. 4.5. Принциповим при цьому є положення про те, що індустріальні оливи (И-20А, И-30А, И-40А, И-50А) являють собою дистилятну оливу із сірчистої або малосірчистої нафти без присадних добавок, тоді як оливу для промислового обладнання ИГП-114 являє собою базову оливу ВІ-115, 98,15 % мас. з цілим пакетом присадних добавок, що наведені у примітках до табл. 4.5.

Таблиця 4.5

Склад досліджених мастильних композицій

Мастильна композиція	Компоненти	Вміст, % мас.	Примітки
ТМК-1	1. Оливо И-20А ¹	88,0	И-20А згідно ГОСТ 20799-88
	2. (ДТКК) ₂ Сu	1,50	
	3. Хлореф-40	4,50	
	4. ДМФА	6,00	
ТМК-2	1. Оливо И-20А	88,0	
	2. (ДТКК) ₂ Сu	3,0	
	3. Хлореф-40	3,0	
	4. ДМФА	6,0	
ТМК-3	1. ИГП-114 ²	88,0	ИГП-114 ТУ 38.101413-78
	2. (ДТКК) ₂ Сu	1,5	
	3. Хлореф-40	4,5	
	4. ДМФА	6,0	
ТМК-4	1. ИГП-114	88,0	
	2. (ДТКК) ₂ Сu	3,0	
	3. Хлореф-40	3,0	
	4. ДМФА	6,0	

Примітки: 1. И-20А¹-дистилятне масло без присадних матеріалів; 2. ИГП-114²- пакет присадних матеріалів: 1,1 % ДФ-11; 0,15 % В-15/41; 3. 0,6 %-іонол; 0,005 ПМС-200. 4. Хлореф-40 дибутиловий естер трихлорфосфорної кислоти.

Виходячи з цього, логічним виглядають результати антифрикційних досліджень та досліджень по зносу пар тертя «бронза-сталь» з використанням «чистих» олив И-20А та ИГП-114, (табл. 4.6). Остання олива має значно кращі експлуатаційні характеристики (I, fтр.). Подальше дослідження мастильних композицій ТМК-1-ТМК-4 показало, що введення синтезованого метал-хелата (ДТКК)₂Сu в концентраціях 1,5–3,0 % мас. суттєво покращує їх експлуатаційні характеристики (табл. 4.6). При цьому збільшення в 2 рази концентрації метал-хелату зменшує знос бронзової пари тертя та покращує коефіцієнт тертя –fтр для обох олив – И-20А та ИГП-114. Треба відзначити, що при цьому використовувався диметилформамід як розчинник для метал-хелату міді(II), тоді як «Хлореф-40» використовувався як компонент синергетичної пари: «Хлореф-40»-(ДТКК)₂Сu.

Таким чином, проведені дослідження вказують на високі експлуатаційні характеристики виділених із сірковмісних пестицидів метал-

хелату (ДТКК)₂Си та принципову можливість його практичного використання в різних галузях промисловості.

Таблиця 4.6

Результати трибохімічних досліджень мастильних композицій в системі
«бронза-(ДМФА-(ДТКК)₂Си-оливо И-20А)-сталь»;
«бронза-(ДМФА-(ДТКК)₂Си- оливо ИГП-114)- сталь»

Мастильна композиція	Знос, г		Коефіцієнт тертя	
	$1 \cdot 10^{-4}$	$1/10 \cdot 10^{-2}$	$f \cdot 10^{-2}$	f/f_0
ТМК-1	5,5	91,7	4,8	0,92
ТМК-2	4,2	70,0	4,1	0,79
ТМК-3	3,5	87,5	3,2	0,91
ТМК-4	2,0	50,0	2,9	0,83
Оливо И-20А	6,0	-	5,2	-
Оливо ИГП-114	4,0	-	3,5	-

Примітки: тертя спокійне, без ривків; граничне навантаження, $P_k = 240 \text{ кг/см}^2$.

4.3 Дослідження механічних властивостей полімерних композицій стабілізованих дитіокарбаматами міді(II), нікелю(II) та цинку

Раніше в роботах [209, 210] була досліджена технологія переробки вторинного поліетилену модифікованого світло- та термостабілізаторами класу HALS (фірма «Сіва», м.Базель, Швейцарія). При цьому економічна доцільність промислового виробництва покрівельного матеріалу «Біолайн» на основі вторинного поліетилену визначалась ефективним, але цінних світло- та термостабілізаторів класу HALS. З метою часткової або повної заміни цінних стабілізаторів, нами були проведені дослідження термостабілізуючої активності виділених із пестицидів Тіурам та Фентіурам N,N-диметилдитіокарбаматів металів в полімерній матриці на основі вторинного поліетилену. Результати наших досліджень були викладенні у розділі 4. Не дивлячись на добрі результати по термостабілізуючій дії дитіокарбаматів металів, визначальним для їх практичного використання є їх прийнятні фізико-механічні властивості. Отримані результати таких досліджень наведено у табл. 4.7 та 4.8 у вигляді даних по руйнівній напрузі при розтягу

та відносному подовженні при розриві. Введення у вторинний поліетилен промислових термостабілізаторів (Тінувін 783, Хімасорб 81), дитіокарбаматів металів загальної формули $(\text{ДТКК})_2\text{Me}$, або їх синергетичних сумішей несуттєво погіршують значення руйнівної напруги при розтягу. При введенні промислового стабілізатора руйнівна напруга зменшується у порівнянні з ПЕ на 10,6 %, а цей же показник при введенні $(\text{ДТКК})_2\text{Ni}$, у порівнянні з промисловим лише на 7,3 %, (табл. 4.7). Стосовно подовження при розриві введення як промислових, так і досліджених термостабілізаторів покращує механічні властивості полімерної матриці. При введенні промислового стабілізатора відносне подовження при розриві у порівнянні з ПЕ збільшується до 193 % (Тінувін 273) і 202 % (Хімасорб 81), а цей же показник при введенні $(\text{ДТКК})_2\text{Cu}$ у порівнянні з промисловим збільшується до 236 %.

У випадку дослідження цих же механічних властивостей полімерних композицій на основі поліетилену низького тиску (ПЕНТ, табл. 4.8) маємо таку ж принципову залежність, як і у випадку дослідження композицій на основі вторинного ПЕ. Руйнівна напруга при розтягу для цих композицій майже не зменшується, а у випадку введення до складу полімеру $(\text{ДТКК})_2\text{Cu}$ навіть збільшується на 113 % у порівнянні з первинним ПЕНТ. Значно покращуються показники відносного подовження при розриві. Так, введення до складу полімерної матриці метал-хелату $(\text{ДТКК})_2\text{Cu}$ вони збільшуються до 805 % у порівнянні з первинним ПЕНТ (220 %).

Таким чином, дослідження механічних властивостей полімерних композицій, до складу яких входять виділені із пестицидних препаратів Тіурам та Фентіурам дитіокарбамати металів показали, що змінення значень руйнівної напруги при введенні цих сполук не має принципового значення, тоді як значне збільшення відносного подовження при розриві, при введенні цих же метал-хелатів дає змогу пропонувати їх використання у поліетиленових композиціях як активних пластифікуючих добавок.

Таблиця 4.7

Механічні властивості полімерних композицій
на основі вторинного поліетилену (ПЕ)

Назва матеріалу	Руйнівна напруга при розтягу, МПа	Відносне подовження при розриві, %
ПЕ	16,39	166
ПЕ+Тінувін 783	14,63	193
ПЕ+ Хімассорб 81	14,55	202
ПЕ+ (ДТКК) ₂ Zn	13,29	225
ПЕ+ (ДТКК) ₂ Ni	13,49	214
ПЕ+ (ДТКК) ₂ Cu	13,10	236
ПЕ+ Тінувін+(ДТКК) ₂ Zn	12,41	224
ПЕ+ Тінувін+(ДТКК) ₂ Ni	13,29	204
ПЕ+ Тінувін+(ДТКК) ₂ Cu	13,05	202
ПЕ+ Хімассорб+(ДТКК) ₂ Zn	12,97	202
ПЕ+ Хімассорб+(ДТКК) ₂ Ni	13,32	209
ПЕ+ Хімассорб+(ДТКК) ₂ Cu	13,40	199

Примітки: Склади досліджених полімерних композицій на основі ПЕ наведені у табл. 4.5.

Таблиця 4.8

Механічні властивості полімерних композицій на основі поліетилену
низького тиску (ПЕНТ)

Назва матеріалу	Руйнівна напруга при розтягу, МПа	Відносне подовження при розриві, %
ПЕНТ	12,46	220
ПЕНТ+Тінувін 783	12,49	296
ПЕНТ+ Хімассорб 81	12,33	221
ПЕНТ+ (ДТКК) ₂ Zn	12,62	357
ПЕНТ+ (ДТКК) ₂ Ni	13,13	755
ПЕНТ+ (ДТКК) ₂ Cu	14,09	805
ПЕНТ+ Тінувін+(ДТКК) ₂ Cu	12,25	524
ПЕНТ+ Хімассорб+(ДТКК) ₂ Cu	12,17	366

Примітки: Склади досліджених полімерних композицій на основі ПЕНТ наведені у табл.4.5.

РОЗДІЛ 5

ЕКОЛОГІЧНА ТА ЕКОНОМІЧНА ОЦІНКА ЕФЕКТИВНОСТІ ПЕРЕРОБКИ ПЕСТИЦИДНИХ ПРЕПАРАТІВ ТІУРАМ ТА ФЕНТІУРАМ

5.1 Обґрунтування раціонального розташування блочно-модульної установки по реагентній переробці пестицидних препаратів Тіурам і Фентіурам

Важливим для обґрунтування раціональної організації процесу переробки пестицидних препаратів Тіурам та Фентіурам у екологічно напружених районах є транспортний фактор, пов'язаний з можливим забрудненням навколишнього середовища при транспортних аваріях.

Відомо [212], що при транспортуванні вантажу залізничним чи автомобільним транспортом можуть виникати надзвичайні ситуації, що призводять не тільки до загибелі людей і значних матеріальних збитків, але й до істотного забруднення навколишнього середовища. Щорічно транспортні аварії займають перше місце серед надзвичайних ситуацій техногенного характеру за кількістю постраждалих та загиблих. Так, протягом 1997–2000 рр. внаслідок лише надзвичайних ситуацій на транспорті (в основному автомобільному) постраждало близько 1,8 тис. чоловік, із них більше 700 загинуло [212].

Враховуючи це, транспортні проблеми при транспортуванні токсичних пестицидів можна розділити на такі [213]:

- економічні питання транспортування токсичних пестицидів;

- ризик забруднення навколишнього середовища, пов'язаний із транспортною аварією при перевезенні токсичних пестицидів до місця переробки.

При оцінці економічних факторів враховуються відносний об'єм відходів, які вироблені або зберігаються у кожному даному місті, відносна відстань транспортування між основними постачальниками відходів, наявність автодоріг у районі, що розглядається, а також транспортні зв'язки між цим районом і іншими виробниками відходів. Вартість транспортування при цьому пропорційно зростає із зростанням відстані, виключаючи ті випадки, коли вимагається їх переванта-

ження, пов'язане із зміною засобів транспортування. Вартість може також суттєво зростати, якщо транспортна відстань перевищує 400 км (середня відстань добової перевозки) [213].

Фактор ризику залежить від дальності перевезення, стану і характеру доріг, а також кількості і розмірів населених пунктів на маршруті руху. Ризик збільшується пропорційно розміру населених пунктів та їх кількості уздовж шляху перевезення небезпечних відходів. Небезпека перевезення через міста визначається двома аспектами: населеністю і інтенсивністю транспортних потоків. Небезпека будь-якого нещасного випадку зростає з ростом населення, а імовірність дорожньо-транспортних пригод пов'язана зі збільшенням кількості машин та складністю маршруту: чим складніше дорога, тим більша ймовірність аварії [212]. Тому при перевезенні непридатних пестицидів до місць знезараження бажані короткі транспортні маршрути.

Проблема транспортування та переробки токсичних відходів, в тому числі непридатних пестицидів, може бути раціонально вирішена застосуванням блочно-модульної установки, що пропонується в даній роботі.

В останній час дослідження, пов'язані з екологічною безпекою та раціональним розташуванням блочно-модульних установок з переробки пестицидних препаратів наведено у ряді робіт [214–216]. Методичні підходи, що запропоновані у даних роботах були використані нами при дослідженні екологічних та економічних аспектів розташування установок з переробки сірковмісних пестицидних препаратів.

Основним елементом, що враховувався, був критерій зменшення ризику забруднення навколишнього середовища, пов'язаний з транспортною аварією при переміщенні токсичних відходів до місця їх переробки. В роботах [212, 216, 217] відзначено, що оцінка ризику являє собою область невиразних теорій з множиною суперечливих гіпотез. Теоретична нестабільність цієї області знань певною мірою позначається на розбіжності, фрагментарності теорій ризику, відсутності єдиної думки поміж вченими з ряду важливих проблем у цій галузі.

Існують три основні підходи щодо оцінки техногенного ризику: кількісний підхід; підхід, що базується на вивченні суб'єктивних оцінок ризику та комплексний підхід [212, 216].

Комплексний підхід базується на концепції допустимого ризику [212, 216, 217]. При цьому пов'язується зміна ризику та його рівень. Основна мета аналізу – встановити гранично допустимий ризик для визначеного різного виду випадків (наприклад, для ризику хімічних виробництв). Отримані при цьому дані є вихідними для послідовуючих дії. На кожному етапі аналізу ризику застосовуються складні комбінації різних методів. До них відносяться:

- метод порівняння об'єктивних і суб'єктивних оцінок ризику з метою розробки «синтезованої» імовірності;

- метод підрахунку величини наслідків реалізації ризику через використання економічних параметрів ефективності і вартості;

- метод, що припускає проведення прямого і посереднього аналізу співвідношення прибутку і втрат, співвідношення вартості і ефективності заходів по запобіганню ризику, а також узгодження всіх виявлених граничних протирічних оцінок, але вже з політичної точки зору;

- метод, що являє собою підрахунок балансу вартості всіх можливих витрат і втрат, а також прибутку ризикованого технологічного циклу, що вивчається.

Нами використана раніше запропонована методика визначення раціонального об'єму транспортування і переробки пестицидних препаратів до місця розташування блочно-модульної установки, максимальної відстані переміщення пестицидних препаратів до місця, оптимальної площини розташування блочно-модульної установки при переробці уже досліджених об'єктів (сірковмісних пестицидних препаратів).

Методика базується на розповсюдженому методі «витрати-користі», з урахуванням ймовірностей конкретних видів негативних впливів, отриманих в процесі оцінки ризику. Далі вони, відповідно, сумуються в наступному вигляді [216]:

$$E = \frac{\sum_{i,j,k=1}^n R_{ij} Y_{ik}}{\sum_{i,j,k=1}^m R_{ij} C_{ik}} = \sum_{i,j,k=1}^n R_{ij} Y_{ik} - \sum_{i,j,k=1}^m R_{ij} C_{ik}, \quad (5.1)$$

де R_{ij} – ризик, пов'язаний з впливом i -го джерела ризику на j -ий об'єкт, грн; Y_{ik} – користь, пов'язана з використанням i -го джерела ризику в k -ій галузі діяльності, грн; C_{ik} – затрати, пов'язані з використанням i -го об'єкту (джерела ризику) в k -ій галузі діяльності, грн.

У випадку переробки пестицидних препаратів на блочно-модульній установці, як позитив враховується прибуток від повторного використання похідних ТМТД отриманих в процесі переробки пестицидних препаратів Тіурам та Фентіурам.

Затрати, пов'язані з організацією переробки даних пестицидних препаратів, містять:

капітальні витрати на створення блочно-модульної установки;

монтажні витрати;

експлуатаційні витрати при переробці пестицидних препаратів;

транспортні витрати на переміщення сірковмісних пестицидних препаратів до місця переробки;

можливий збиток від потрапляння пестицидних препаратів у навколишнє середовище при транспортних аваріях в процесі переміщення сірковмісних пестицидних препаратів до місця переробки.

Враховуючи це, критерій E буде мати наступний вигляд:

$$E = \frac{C_0 Q_{pec} (1 - k_{\Pi}^2 P \lambda_T Q_0)}{K [1 + (k_m + k_d) Q_{pec} Q_0^{-1} + S_{\Pi} Q_{pec} (1 - k_{\Pi}^2 P \lambda_T Q_0) + k_{\Pi} P \lambda_T Q_0 Q_{0j} (C_{mp} + P Y_{3d})]}, \quad (5.2)$$

де C_0 – вартість корисного продукту, отриманого при переробці 1 т пестицидного препарату, грн.; K – капіталовкладення на створення блочно-модульної установи, грн.; k_m , k_d – витрати на монтаж і демонтаж установи (в частках від вартості установи); S_{Π} – експлуатаційні витрати на переробку 1 т пестицидних препаратів, грн.; Q_{pec} – загальний об'єм пестицидних препаратів в регіоні, що потребують переробки, т; k_{Π} – питома вага пестицидних препаратів в їх загальному об'ємі, що не потребує переміщення (враховує об'єм пестицидних препара-

тів, що знаходяться на зберіганні в місці розташування блочно-модульної установки, що планується); Q_O – об'єм пестицидних препаратів, що переробляються з одного місця розташування блочно-модульної установки; Q_{O_i} – середній об'єм пестицидних препаратів, що знаходяться на зберіганні на одному складі, т; λ_L – зростання відстані переміщення пестицидних препаратів в регіоні при зростанні об'ємів їх переробки на 1 т, км (середня відстань переміщення пестицидних препаратів до місця переробки $L_{mp} = \lambda_L \cdot Q_O$); $Y_{уд}$ – питомий збиток при потраплянні 1 т пестицидних препаратів внаслідок транспортної аварії у навколишнє середовище, грн.; P – імовірність транспортної аварії з забрудненням компонентів навколишнього середовища пестицидними препаратами, кількість на 1 км транспортування; $C_{тр}$ – витрати на транспортування пестицидних препаратів до місця переробки, грн/т·км.

Аналіз рівняння (5.2) вказує, що найбільш чутливий критерій E до зміни імовірності транспортної аварії P і до загального об'єму пестицидних препаратів в регіоні, що потребують переробки $Q_{рег}$.

В роботі [23] показано, що при значенні показника $P = 10^{-6}$ для усіх величин параметру $Q_{рег}$ функції $E = f(L_{mp})$ характеризуються як залежності, що монотонно змінюються, з не яскраво вираженими екстремумами. При цьому зміна загального об'єму пестицидних препаратів в регіоні, що потребує переробки, з 26 до 160 т призводить до зміни критерію E на 64 %. Зростання імовірності транспортної аварії з негативними наслідками для навколишнього середовища до $P = 10^{-6}$ істотно змінює характер залежності $E = f(L_{mp})$. Для $Q_{рег} = 26$ т характер залежностей $E = f(L_{mp})$ збігається для показників $P = 10^{-6}$ при зміні критерію E більше, ніж на 8 %. З зростанням показника $Q_{рег}$ ступінь розбіжності величини критерію E для різних величин імовірності транспортної аварії з негативними наслідками для навколишнього середовища істотно зростає. При відстані переміщення пестицидних препаратів до місця переробки більш ніж 70 км цей розбіг становить 2–3 й більше разів.

Вплив інших показників на критерій E менш істотний. Так, при зміні величини C_O на 100 % критерій E змінюється тільки на 26–28 %.

Ще в меншій мірі даний критерій чутливий до зміни показників S_{II} , $V_{зд}$, C_{mp} .

Екстремальний характер залежності критерію E від основних параметрів переробки сірковмісних пестицидних препаратів дозволив встановити раціональні їх значення. Використання метода математичного аналізу рівняння (5.2) на екстремум (розраховані диференціали $\partial E/\partial Q_O$, $\partial E/\partial L_{mp}$, $\partial E/\partial N$) дає можливість отримати вирази для визначення раціональних параметрів переробки сірковмісних пестицидних препаратів (раціональний об'єм пестицидних препаратів, що переробляються з одного місця розташування блочно-модульної установки N , максимальна територія розташування блочно-модульної установки S_{max}).

Так, раціональний об'єм пестицидних препаратів, що переробляються з одного місця розташування блочно-модульної установки визначається за формулою:

$$Q_O = \sqrt{\frac{(k_n + k_o) K Q_{pe}}{\lambda_7 k_{II} [(U_O - S_{II}) Q_{pe} k_{II} P Q_{pe} + (C_{mp} + P Y_{10}) Q_O]}}, \text{ т.} \quad (5.3)$$

Аналіз рівняння (5.3) показує, що раціональний об'єм сірковмісних пестицидних препаратів, що переробляються з одного місця розташування блочно-модульної установки зростає із збільшенням капіталовкладень на споруду такої установки, вартості монтажномонтажних робіт і загального об'єму таких пестицидів у Вінницькому регіоні. Зріст інших параметрів, що характеризують процес переробки сірковмісних пестицидних препаратів, призводить до зменшення величини Q_O . В роботі [23] досліджені зміни показника Q_O від імовірності транспортної аварії P і загального об'єму пестицидних препаратів в регіоні, що потребують переробку Q_{pe} .

Дослідженні залежності вказують на істотний вплив на величину Q_O імовірності транспортної аварії з негативними наслідками для навколишнього середовища P . При цьому такий вплив характерний для величини $P > 10^{-7}$. Так, при $Q_{pe} = 60$ т збільшення P з 10^{-6} до 10^{-4} приводить до зниження Q_O в 6,2 рази; при $Q_{pe} = 100$ т збільшення P з 10^{-7} до 10^{-4} обумовлює до зниження Q_O в 7,9 рази; при $Q_{pe} = 160$ т – Q_O зменшується в 9,2 рази.

Аналіз наведених даних також вказує, що при зниженні P менш ніж 10^{-7} величина раціонального об'єму сірковмісних пестицидних препаратів, що переробляються, з одного місця розташування блочно-модульної установки практично не залежить від P (не більш, ніж на 6–10 %) і може визначатися за формулою:

$$Q_0 = \sqrt{\frac{(k_u + k_d) K Q_{pec}}{C_{mp} Q_0}}, \text{ т.} \quad (5.4)$$

Максимальна відстань переміщення пестицидних препаратів до місця переробки може визначатися за формулою:

$$L_{mp} = \sqrt{\frac{\lambda_r (k_u + k_d) K Q_0^2}{k_{ii}^2 Q_{pec} [(U_0 - S_{ii}) k_{ii} P Q_{pec} + (C_{mp} + P Y_{vo}) Q_0]}}, \text{ м.} \quad (5.5)$$

Аналіз рівняння (5.5) вказує, що максимальна відстань транспортування сірковмісних пестицидних препаратів до місця переробки у Вінницькому регіоні зростає із збільшенням капіталовкладень на спорудження блочно-модульної установки, вартості монтажно-демонтажних робіт. Однак, зі збільшенням загального об'єму сірковмісних пестицидних препаратів в регіоні, що потребують переробки, та імовірності транспортної аварії з негативними наслідками для навколишнього середовища величина L_{mp} істотно знижується. Так, приведені у роботі [23] дані свідчать про вплив на величину L_{mp} імовірності транспортної аварії з негативними наслідками для навколишнього середовища P . При цьому такий вплив найбільш істотний для величини P більше 10^{-7} . Так, при $Q_{pec} = 26$ т зростання P з 10^{-6} до 10^{-4} призводить до зниження L_{mp} в 4,6 рази; при $Q_{pec} = 160$ т зростання P з 10^{-7} до 10^{-4} призводить до зниження L_{mp} в 9,2 рази.

Як і для залежності $Q_0 = f(P)$, при зниженні P менш ніж на 10^{-7} величина максимальної відстані (км) переміщення пестицидних препаратів до місця переробки практично не залежить від P і може визначатися за формулою:

$$L_{mp} = \sqrt{\frac{\lambda_r (k_u + k_d) K Q_0}{C_{mp}}}, \text{ м.} \quad (5.6)$$

Рациональна кількість пунктів розташування блочно-модульної установки може бути визначено з урахуванням виразу (5.3) за формулою:

$$N = Q_{\text{пер}} / Q_0, \quad (5.7)$$

а площа території для блочно-модульної установки з одним місцем розташування, складе:

$$S_{\text{max}} = \frac{3,14\lambda_T(k_{\text{м}} + k_{\text{д}})KQ_{\text{сх}}^2}{k_{\text{II}}Q_{\text{пер}}[(M_0 - S_{\text{II}})k_{\text{II}}PQ_{\text{пер}} + (C_{\text{мр}} + PY_{\text{зд}})Q_{\text{сх}}]}, \quad \text{м}^2. \quad (5.8)$$

Таким чином, аналіз аналітичних залежностей (5.3)–(5.6) дозволяє зробити наступні висновки:

при величині $P < 10^{-7}$ параметри переробки сірковмісних пестицидних препаратів на блочно-модульній установці не залежать від імовірнісних характеристик транспортних аварій з негативними наслідками для навколишнього середовища і можуть визначатися без їх урахування;

при значенні параметра $P > 10^{-4}$ переробка сірковмісних пестицидних препаратів повинна бути організована з виключенням транспортної складової процесу. При цьому блочно-модульна установка повинна розташовуватись біля кожного складу (сховища) з пестицидами, що потребують переробки.

Дана методика визначення раціональних параметрів переробки пестицидних препаратів на блочно-модульній установці запропонована нами для Вінницької області стосовно сірковмісних пестицидних препаратів.

На території області, на лівобережній частині річки Південний Буг, основна маса сірковмісних пестицидних препаратів розташовано у 4 сховищах, що містять заборонені сірковмісні пестицидні препарати Тіурам та Фентіурам. Об'єми сірковмісних пестицидних препаратів, що зберігаються, на кожному сховищі (складі) коливається від 1,64 до 2,63 т, а загальна їх кількість у лівобережній частині становить близько 8,63 т (табл. 5.1).

У правобережній частині області знаходиться 4 сховища сірковмісних пестицидних препаратів, заборонених до використання. Кіль-

кість зберігаємих на складі цих препаратів коливається від 1,5 до 9,34 т, а загальна кількість становить майже 18,97 т (табл. 5.1).

Враховуючи те, що мостові переходи через річку Південний Буг знаходяться в районних містечках та місті Вінниця, а також збільшену імовірність транспортних аварій на магістралях цих міст, питання про місце розташування блочно-модульних установок для переробки сірковмісних пестицидних препаратів вирішувалось для лівобережжя та правобережжя області автономно.

Рациональний об'єм утилізованих сірковмісних пестицидних препаратів з одного місця розташування блочно-модульної установки у Вінницькій області і максимальна відстань їх транспортування до місця переробки визначилась:

для лівобережжя області – $Q_0 = 8,63$ т, $L_{mp} = 84$ км;

для правобережжя області – Q_0 не більш 18,97 т, $L_{mp} = 137$ км.

З урахуванням цього встановлено, що переробка сірковмісних пестицидних препаратів в кожній частині області повинна проводитись з одного місця розташування блочно-модульної установки. В лівобережній частині області – це сховище с.м.т. Білопілля, в правобережній – сховище Джуринський отруто-могильник пестицидних препаратів категорії «В». Розташування блочно-модульної установки в цих господарствах дозволить отримати максимально можливі прибутки від переробки сірковмісних пестицидних препаратів з їх повторним корисним використанням, а також мінімізувати можливий збиток довкіл-лю від наслідків транспортних аварій при переміщенні сірковмісних пестицидних препаратів до місця переробки.

Можливий ефект від організації процесу переробки сірковмісних пестицидних препаратів, згідно до методики [23], може бути визначений, виходячи з можливого збитку навколишньому середовищу при транспортній аварії:

$$Y = \lambda_T P Y_{\text{до}} k_{II} Q_0 Q_0, \quad (5.9)$$

Розраховуючи співвідношення Y_1 з параметром Q_0 , що наведенні за формулою (5.4), та Y_2 з параметром Q_0 , отриманим за формулою (5.3), отримуємо можливий ефект (в %) за формулою:

$$\Delta = 100 \left[\sqrt{\frac{(U_O - S_{II}) k_{II} P Q_{pec} Q_{O_2}^{-1} + (C_{mp} + P Y_{yO})}{C_{mp}}} - 1 \right], \% \quad (5.10)$$

Стосовно параметрів переробки сірковмісних пестицидних препаратів у Вінницькій області можливий ефект від застосування раціональних параметрів переробки складає 38,6 %.

5.2 Техніко-економічне обґрунтування процесу реагентної переробки пестицидних препаратів Тіурам та Фентіурам

Сумарний економічний ефект від впровадження реагентної переробки сірковмісних пестицидних препаратів може визначатись формулою:

$$E_{\Sigma} = \Delta Y_{np} - \Delta KB + \Pi_{pv} + \Pi_v + Y_{zk} + \Pi, \quad (5.11)$$

де ΔY_{np} – збільшений розмір річного економічного збитку, що запобігається внаслідок припинення викиду шкідливих речовин у навколишнє середовище по кожному джерелу забруднення, що визначається за формулою:

$$Y_{np} = j \cdot \sigma \cdot f \cdot \Delta M, \quad (5.12)$$

де: j – константа, числове значення якої для водного середовища – 400 грн/умов. т; σ – безрозмірний показник відносної небезпеки забруднення для водного середовища (р. Південний Буг) – 2,33; f – коефіцієнт, що враховує характер розсіювання забруднюючих речовин, для водного середовища $f = 1,0$; ΔM – зниження наведеної маси викидів у навколишнє середовище, умов. грн.

$$Y_{np} = 400 \cdot 2,33 \cdot 1,0 \cdot (2139,5 - 1227,0) = 11650,0 \text{ грн.}$$

Величина зниження наведеної маси викиду забруднюючої речовини у навколишнє середовище визначається за формулою:

$$\Delta M = M_1 - M_2 \quad (5.13)$$

де: M_1 , M_2 – наведені маси викиду речовини (пестициду) джерелом забруднення до і після введення в дію блочно-модульної установи, грн./т.

Величина наведених кількостей викиду забруднюючих речовин визначається за формулами:

$$M_1 = \sum A_i \cdot m_{I_i} \quad (5.14)$$

$$M_2 = \sum A_i \cdot m_{2_i} \quad (5.15)$$

де; A_i – показник відносної агресивності i -ї забруднюючої речовини, що скидається, умов. т/т.

Загальна величина річного економічного збитку, що запобігається при рекуперації сірковмісних пестицидів за допомогою розробленої технології, дорівнює 11650,0 грн.

K_B – капітальні витрати на монтаж, збір і придбання апаратів, ємкостей та засобів експлуатації технологічної схеми:

$$K_B = K_{B_a} + K_{B_{\text{ємкостей}}} + K_{B_{\text{насосів}}} + K_{B_{\text{конденсаторів}}} + K_{B_{\text{фільтрів}}} + (M + E), \quad (5.16)$$

де: M – витрати на монтаж технологічної лінії; E – витрати на експлуатацію технологічної лінії.

$$K_{B_a} = K_{B_1} + K_{B_2} + K_{B_3}, \quad (5.17)$$

K_{B_a} – капітальні витрати на основне устаткування; K_{B_1} , K_{B_2} , K_{B_3} – капітальні витрати на два основні реактори отримання дитіокарбамату натрію та метал-хелатів, додатковий реактор.

$$K_{B_a} = (9287 \cdot 2) + 6660 = 25234,0 \text{ грн.}$$

K_{B_e} – витрати на допоміжне устаткування.

$$K_{B_e} = K_{B_4} + K_{B_5} + K_{B_6}, \quad (5.18)$$

При цьому $K_{B_{\text{ємкостей}}} = 6470 + 260 + 1060 = 7790 \text{ грн.},$

де: K_{B_4} , K_{B_5} , K_{B_6} – капітальні витрати на ємкість для Тіураму; $K_{B_{\text{насосів}}}$ – капітальні витрати на відцентрові насоси;

$$K_{B_{\text{насосів}}} = K_{B_7} + K_{B_8} + K_{B_9}; K_{B_{\text{насосів}}} = 766 \cdot 3 = 2298 \text{ грн.} \quad (5.19)$$

$$K_{B_{\text{конденсаторів}}} = K_{B_6}; K_{B_{\text{конденсаторів}}} = 389 \cdot 1 = 389 \text{ грн.}, \quad (5.20)$$

де: $K_{B_{\text{конденсаторів}}}$ – капітальні витрати на конденсатори; $K_{B_{\text{ц}}}$ – капітальні витрати на центрифуги для фільтрування, грн.

$$K_{B_{\text{ц}}} = K_{B_7} + K_{B_8} + K_{B_9} = 9800 \cdot 3 = 29400 \text{ грн.},$$

де: $KB_{с.к.}$ — капітальні витрати на сушильну камеру, грн.

$$KB_{с.к.} = 9500 \cdot 1 = 9500 \text{ грн.}$$

Економічний збиток від збільшення захворювання населення внаслідок забруднення навколишнього середовища отрутохімікатами залежить від числа, тривалості й тяжкості захворювання, швидкості відновлення працездатності тощо. За даними медико-біологічної оцінки санітарно-гігієнічних умов проживання у Вінницькій області підраховано умовний економічний збиток, що визначається даними джерелами забруднення.

Локальні сумарні річні витрати на лікування за конкретним видом захворювання можуть бути наведені у вигляді:

$$Y_{\text{зн}} = Y_1 + Y_2 + Y_3, \quad (5.21)$$

де: Y_1 , Y_2 , Y_3 — відповідно сумарні річні витрати на лікування населення до робочого, під час роботи і після робочого періодів діяльності.

В якості показників впливу забруднення навколишнього середовища на здоров'я населення були досліджені такі найбільш чутливі до середовища показники, як захворюваність, смертність і фізіологічний розвиток дитячого населення, а також комплекс показників, пов'язаних з репродуктивною функцією жінки (мертвонароджуваність, народжуваність дітей з природженими аномаліями розвитку тощо). Крім того, був проведений аналіз загальної захворюваності окремими формами хвороб, що адекватні дії шкідливих факторів, подібних до отрутохімікатів й показник звернення населення до лікарів.

При цьому встановлено, що санітарно-гігієнічні умови проживання у Вінницькій області з точки зору їх впливу на здоров'я населення за всіма вище вказаними показниками мають середні показники по Україні в цілому.

При вивченні стану здоров'я сільського населення області встановлено, що особливо зростає ризик формування патологій у дітей, які проживають в умовах спільної дії негативних факторів навколишнього середовища радіоактивної і нерадіоактивної природи (пестициди, органічні і неорганічні добрива, солі важких металів). Зростає ризик патологій травлення у 2,5 разів, хвороби системи органів кровообігу в

2–4 рази, хвороб ендокринної системи – 1,1–2,3 рази, хронічних патологій в цілому 1,5–2 рази.

Орієнтовний збиток від збільшеного забруднення атмосфери, ґрунту і підземних вод у Вінницькій області за статтею «Охорона здоров'я» складає 1300 грн/рік (2005 рік). Треба відзначити, що даний збиток не може віддзеркалити розмір реальних втрат, так як він враховує лише втрати, що мають вартісне вираження і пов'язані з подоланням наслідків забруднення навколишнього середовища на здоров'я дитячого й дорослого населення області. Разом з тим, у випадку втрати здоров'я імовірність потенційних втрат значна:

$$УВ = 1300 \cdot 36 = 46800 \text{ грн./рік.}$$

де: 36 – коефіцієнт перерахунку.

Сірквомісні органічні пестициди, які застосовувались у сільському господарстві, є токсичними для екосистеми: забруднення відбувається у ґрунті, атмосфері, підземних ґрунтах і водах. Проте найбільші об'єми пестицидів йдуть до ґрунту, тому основні санкції накладають на ліміти за складування отрутохімікатів. Випаровування та потрапляння у підземні ґрунти нами враховувались у вигляді попередженого збитку.

Величина виплат за розташування відходів у навколишньому природному середовищі містить дві складові: плату у об'ємі встановлених лімітів розташування відходів та плату за перевищення лімітів розташування відходів у природному середовищі. Ця величина виявляється за формулою:

$$B_{pv} = \sum [N_{il} \cdot M_{il} / + / K_n \cdot N_{il} \cdot M_{il} /] K_m K_o K_{ing}], \quad (5.22)$$

де N_{il} – норматив плати за розташування 1 тонни відходів i -го класу токсичності в умовах ліміту, грн/т; (I клас – особливо небезпечні $N_{il} = 6,6$; II клас – високонебезпечні – 0,2); M_{il} – річна маса відходів i -го класу токсичності в умовах ліміту, т; K_n – коефіцієнт кратності виплати за наднормативне розташування відходів у навколишньому середовищі ($K_n=6$); M_{in} – маса надлімітного річного розташування відходів i -го класу токсичності, т; K_m – коефіцієнт, що враховує розташування місця складування відходів (Вінницька область – $K_m=3$); K_o – коефіцієнт, що враховує характер устаткування місця розташування відходів

($K_o = 10,0$); K_{ing} – коефіцієнт індикації ($K_{ing} = K_T$); K_T – коефіцієнт, що враховує територіальні соціально-екологічні особливості.

$$K_T = K_{нас} \cdot K_{\phi} = 1,80 \cdot 1,66 = 2,97, \quad (5.23)$$

$$B_{pv} = 6 \cdot 0,2 \cdot 113,6 \cdot 2,97 \cdot 10 \cdot 1 = 4048,7 \text{ грн.}$$

Окрім зниження екологічного навантаження, в ході технологічного знешкодження пестициду Тіурам отримують кінцевий хімічно чистий продукт – дитіокарбамати металів, які використовуються в якості стабілізуючих добавок у хімічній промисловості, що враховується при підрахунку економічної доцільності технології у складовій П:

$$\Pi = K \cdot C = 934 \cdot 68 = 63512 \text{ грн} \quad (5.24)$$

де C – вартість хімічно чистого дитіокарбамату міді(II) (на 2004 р – 68 грн/кг); K – кількість дитіокарбамату нікелю(II) при переробці 1 т пестициду Тіурам (934 кг); $(\text{ДТКК})_2\text{Ni}$ приведений із урахуванням отриманих технологічних даних, що наведені в роботі.

B_v – розмір плати за викид забруднюючих речовин у поверхневі територіальні, внутрішні морські води, а також підземні ґрунти:

$$B_v = \Sigma[(H_{bi} \cdot M_{ni}) + (K_n \cdot H_{bi} \cdot M_{ni})] \cdot K_T \cdot K_{ing}; \quad (5.25)$$

$$B_n = 4049 \text{ грн.}$$

Сумарний економічний ефект від переробки 1 т пестициду Тіурам складає:

$$E_{\Sigma 1} = 11650,0 - 25234,0 - 7790 - 389 - 29400 - 9500 + 4048 + 4049 + 46800 + 63512 = 57746 \text{ грн.}$$

Розрахунок сумарного економічного ефекту по пестициду Фентіурам визначали згідно аналогічної методики. Для нього сумарний економічний ефект склав 26248 грн.

Внаслідок переробки сірковмісних пестицидних препаратів Тіурам та Фентіурам, що знаходяться у Вінницькій області, загальний ефект складає близько $(57746 \cdot 7) + (26248 \cdot 5,35) = 404222 + 140427 = 544649$, (≈ 550 тис. грн.) При цьому звільняються понад 270 га земель, раніше зайнятих сховищами із пестицидами та їх санітарно-захисними зонами.

Таблиця 5.1

Розташування складів з сірковмісними пестицидними препаратами (ПП) на території Вінницької області

Район	Господарство	Кількість сірковмісних пестицидних препаратів, т	Відстань до місця переробки, км	Автономність розташування БМУ	Місце розташування БМУ	Всього ПП по місцю переробки, т
1	2	3	4	5	6	7
Барський	СВАТ «1 травня» с. Терешки	4,0	72	Правий берег р. Південний Буг	с.м.т. Джурин	18,97
Жмеринський	ДП «Почапинецьке» с. Почапинці	1,5	65			
Тиврівський	ПСП «Строїнці»	4,13	27			
Чечельницький	Поблизу с. Демівка	9,34	137			
Шаргородський	с.м.т. Джурин	-	-			
Вінницький	ПП «Дружба» с.Лаврівка	1,88	63	Лівий берег р. Південний Буг	с.м.т. Білопілья	8,63
Калинівський	СВК «Поділля» с.Котюжинці	2,48	50			
Погребішенський	СТОВ «Хлібодар» с.Черемошне	2,63	71			
Липовецький	СВК ім.Котовського с. Славна	1,64	84			
Козятинський	Агрохім Білопілья	-	-			
Всього по області						27,6

Примітка: БМУ-блочно модульна установка

ЛІТЕРАТУРА

1. Орлов Д. С. Химическое загрязнение почв и их охрана : словарь-справочник / Д. С. Орлов, М. С. Малинина, Г. В. Мотузова. – М. : Агропромиздат, 1991. – 359 с.
2. Національна доповідь про стан навколишнього середовища в Україні в 2005 році. – К., 2006. – 78 с.
3. Комарова Л. И. Гигиена применения, токсикология пестицидов и клиника отравлений / Л. И. Комарова. – К : Наукова думка, 1970. – Вып. 8. – 70 с.
4. Гончарук Е. И. Гигиеническое регулирование химических веществ в почве / Е. И. Гончарук. – М. : Химия, 1987. – 682 с.
5. Гигиена применения и токсикология: справочник по пестицидам / под ред. Л. К. Седокур. – К. : Урожай, 1986. – 3-е изд. испр. и доп. – 432 с.
6. Турсов В. С. Механизмы воздействия пестицидов на организм человека / Турсов В. С. // Вопросы онкологии, 1975. – Т. 21, № 12. – С. 127–131.
7. Коган Ю. С. Общая токсикология пестицидов / Ю. С. Коган. – К. : Здоровье, 1981. – 319 с.
8. Куринный А. И. Исследования пестицидов как мутагенов внешней среды / А. И. Куринный, М. А. Пиленская. – К. : Наукова думка, 1976. – 267 с.
9. Канцерогенные вещества. Справочник / под ред. В. С. Турсова // Материалы международного агентства по изучению рака. – М. : Медицина, 1987. – 315 с.
10. Екологічні аспекти термічного знешкодження непридатних отрутохімікатів: монографія / В. Г. Петрук, О. Г. Яворська, А. П. Ранський та ін. – Вінниця : Універсум-Вінниця, 2006. – 254 с.
11. Пархоменко В. Д. Термические методы обезвреживания отходов / В. Д. Пархоменко, П. Н. Цыбулев, Ю. И. Краснокутский. – Л. : Химия, 1975. – 176 с.
12. Пат. 20133А Україна, МПК6 В 09 В 3/00. Спосіб переробки високотоксичних речовин [Текст] / Сухий М. П., Ранський А. П., Овчаров В. І., та ін.; Україна. – № 95083672; заявлено 04.08.95; опубл. 25.12.97, Бюл. № 6 : (розд. 3.1). – 122 с.
13. Пат. 25367А Україна, МПК6 В 09 В 3/00. Спосіб переробки пестицидів на основі трихлороцтової кислоти [Текст] / Ранський А. П., Гайдідей О. В., Сухий М. П. ; Україна. – № 96010263; заявлено 23.01.98; опубл. 30.10.98, Бюл. № 6.

14. Пат. 22286А Україна, МПК6 С 10 М 105/22, С 10 М 133/54 Мас-
тильна композиція [Текст] / Плошенко І. Г., Побірченко О. В., Рансь-
кий А. П. та ін. ; Україна. – № 97052474; заявлено 28.05.97; опубл.
03.02.98, Бюл. № 3(11): (розд. 3.1). –143 с.

15. Пат. 348006 А Україна, МПК6 В 09 В 3/00. Спосіб переробки
високотоксичних речовин [Текст] / Ранський А. П., Панасюк О. Г.,
Ткачук М. Ф. та ін. ; Україна. № 99073883; заявл.08.07.99; опубл.
15.03.01.; Бюл. № 2.

16. Заявка 2004010057, Україна, МПК7 В 09 В 3/00. Спосіб переро-
бки пестицидів на основі похідних арилокси-, арил- та алкілкарбоно-
вих кислот [Текст] / Ранський А. П., Панасюк О. Г., Герасимен-
ко М. В., Шебітченко Л. Н. ; Україна: – заявл. 08.01.2004.

17. Заявка 2004010063, Україна, МПК7 В 09 В 3/00. Спосіб переро-
бки пестицидних препаратів на основі заміщених сим-триазинів
[Текст] / Ранський А. П., Панасюк О. Г., Бурмістр М. В. та ін. ; Украї-
на: – заявл. 08.01.2004.

18. Заявка 2004010064, Україна, МПК7 В 09 В 3/00. Спосіб переро-
бки пестицидів на основі похідних хлорвмісних карбонових кислот
[Текст] / Ранський А. П., Панасюк О. Г., Герасименко М. В., Шебітче-
нко Л. Н., Україна : – заявл. 08.01.2004.

19. Заявка 2004010065, Україна, МПК7 В 09 В 3/00. Спосіб переро-
бки пестицидів на основі похідних хлорвмісних карбонових кислот
[Текст] / Ранський А. П., Панасюк О. Г. ; Україна: – заявл. 08.01.2004.

20. Заявка 2004010038 Україна, МПК7 В 09 В 3/00. Спосіб перероб-
ки багатокомпонентних пестицидних препаратів [Текст] / Рансь-
кий А. П. , Панасюк О. Г., Лук'яненко В. В.та ін. ; Україна: – заявл.
08.01.2004.

21. Пат. 34805 А Україна, МПК6 В 09 В 3/00. Спосіб переробки ви-
сокотоксичних речовин [Текст] / Ранський А. П., Панасюк О. Г., Ше-
бітченко Л. Н.та ін. ; Україна, № 99073882 : – заявл.08.07.1999; опубл.
15.03.2001, Бюл. № 2.

22. Побирченко О. В. Утилизация пестицида ТХАН методом декар-
боксилирования / О. В. Побирченко, Гайдидей О. В., Ранский А. П. :
Химическая промышленность, 1998. – Вып. 2. – С. 212–217.

23. Гайдидей О. В. Комплексная переработка экологически опасных
хлорсодержащих пестицидных препаратов : дис.... канд. техн. наук :
21.06.01. / Гайдидей О. В. – Київ, 2003. – 202 с.

24. Пат. 4011230, США. МКИ5 С 07 D 401/12, 403/12. Эфиры дитиокарбаминовой кислоты, являющиеся бактерицидами и фунгицидами [Текст] ; опубл. 08.03.77. изобр. за рубежом. Вып. 24, № 9-1977 г.

25. Пат. 4148795, США. МКИ5 С 07 D 401/12, 403/12. Эфиры дитиокарбаминовых кислот в качестве бактерицидов и фунгицидов [Текст] ; опубл. 10.04.79. изобр. за рубежом. Вып. 98, № 2 – 1979 г.

26. Мельников Н. Н. Пестициды. Химия, технология и применение / Н. Н. Мельников. – М. : Химия, 1987. – 712 с.

27. Мельников Н. Н. Средства защиты растений : справочник. – Мельников Н. Н., Новожилов К. В., Пылова Т. Н.; М. – Химия, 1980. – 286 с.

28. Пат. 51-975, Япония. МКИ5 С 08 К 5/39. Состав на основе синтетических высокомолекулярных веществ в качестве добавки к водной эмульсии [Текст] / Заявка № 46-80344 : – заявл. 12.10.71. опубл. 13.01.76.

29. Пат. 51-976, Япония. МКИ5 С 08 К 5/39. Состав на основе синтетических высокомолекулярных веществ в качестве добавки к водной эмульсии [Текст] / Заявка № 46-822396 : – заявл. 18.10.71. опубл. 13.01.76.

30. Пат. 51-977, Япония. МКИ5 С 08 К 5/39. Состав на основе синтетических высокомолекулярных веществ в качестве добавки к водной эмульсии [Текст] / Заявка № 46-84059; заявл. 23.10.71. опубл. 13.01.76.

31. . Жумадилов Э. К. Исследование метода рентгеноэлектронной спектроскопии комплексов диамилтиокарбаминовой кислоты и фосфорорганических кислот / Жумадилов Э. К., Маркова Е. И., Нефедов В. И. : – М Координационная химия, 1978. – Т. 4, № 7. – С. 997–1001.

32. Пилипенко А. Т. Химическая связь в дитиокарбатах переходных металлов по данным квантово-химических расчетов / Пилипенко А. Т., Савранский Л. И., Зубенко А. И. : – М Координационная химия. – 1981. – Т. 7, № 11. – С. 1612–1621.

33. Минаева В. А. Квантово-химическое исследование строения дитиокарбаматов никеля, меди, цинка и кадмия / Минаева В. А., Минаев Б. Ф., Федоров В. Е. : Д – Вопросы химии и химической технологии, 2005. – № 5. – С. 17–22.

34. Hartfull R. S. Survey of fungicide (thiocarbamate) residues in lettuce. A report on behalf association of public analysts / R. S. Hartfull, J. Assoc. Publ. Anal. – 1978. – Vol. 16, N№. 3. – P. 89–95.

35. Holf Richard F. Determination of terbacil and metabolite residues using microcoulometric gas chromatography / F. Holf Richard,

L. Pease Harlan / J. Agr. and Food Chem. – 1977. – Vol. 25, No. 2. – P. 373–377.

36. Van Hasselt H. J. Developments and operating experience in soil cleaning: Thermal treatment of soils contaminated with HCH's, and solvent extraction of soil contaminated with HCH's / 5th International HCH and Pesticides Forum / Van Hasselt H. J., Costerus A., Rulkens W. H. – Basque Country. – 1998. – P. 131–143.

37. Bringmann J. Mediated electrochemical oxidation for total degradation of HCH and other pesticides / 5th International HCH and Pesticides Forum / Bringmann J., Schmieder H. – Basque Country, 1998. – P. 179–184.

38. А. с. 1768875 СССР, МКИ5 F 23 G 7/00. Способ уничтожения токсичных веществ [Текст] / Но Б. И., Зотов Ю. Л., Озеров А. А., Шишкин Е. В. – № 4921290/33(22); заявл. 21.01.91 ; опубл. № 38, 1992.

39. А. с. 1790459 СССР, МКИ6 В 09 В 3/00. Способ обезвреживания высокотоксичных веществ [Текст] / В. А. Малых, И. Т. Юрин, В. В. Вачевский, А. В. Ляклов та ин., опубл. 23.01.93.

40. Пат. 2093228 РФ, МКИ6 А 62 D 3/00. Способ уничтожения хлорсодержащих углеводов [Текст] / Чесноков В. В. ; опубл. 20.10.97.

41. Пат. 2163158 РФ, МКИ7 А 62 D 3/00. Способ жидкофазного уничтожения пестицидов феноксильного ряда [Текст] / Ивасенко В. Л., Кукурина О. С. ; опубл. 20.02.2001.

42. Ранский А. П. Регенерация и повторное использование солей трихлоруксусной кислоты / А. П. Ранский, М. П. Сухой, О. В. Гайдидей // Научно-информационный сборник «Охрана окружающей среды». – Черкассы, 1995. – Вып. 1. – С. 23–25.

43. Gaydidey O. V. Utilization and renewal employment of pesticides TMTD and STCA in industry – Conference Abstr. First Practical Conference «Sustainable development: Environmental pollution and ecological safety» / O. V. Gaydidey, M. P. Suchoy, A. P. Ransky – Dnipropetrovsk. – 1995. P. 26–27.

44. Balayan A. The condition of scientific developments and technical decision on utilization and regeneration of pesticides unfit for purpose-oriented usage on the territory of Ukraine : / A. Balayan, O. Gaydidey, A. Ransky – 5th Intern. HCH and Pesticides Forum, Basque country, 1998. – P. 307 – 311.

45. Павлова А. В. Справочник по пестицидам. Гигиена, применение и токсикология / под ред. проф. А. В. Павлова. – Киев : Урожай, 1986. – 432 с.

46. Побирченко О. В. Ингибиторы питтинговой коррозии для газового конденсата / Побирченко О. В., Ранский А. П., Плошенко И. Г. – Вопросы химии и хим. технологии, 1998. – № 1. – С. 11–12.

47. Пат. 20133А Україна, МКИ6 В 09 В 3/00. Спосіб переробки високотоксичних речовин [Текст] / Сухий М. П., Ранський А. П., Овчаров В. І. та ін. ; Україна. Заявка № 95083672 ; заявл. 04.08.95 ; опубл. 25.12.97, Бюл. № 6.

48. Пат. 34805А Україна, МКИ6 В 09 В 3/00. Спосіб переробки високотоксичних речовин [Текст] / Ранський А. П., Панасюк О. Г., Щербітченко Л. Н. та ін. ; Україна. Заявка № 99073882 ; заявл. 08.07.1999 ; опубл. 25.03.2001, Бюл. № 2.

49. Овчаров В. И. Изучение вулканизационной активности ряда производных дитиокарбаминовой кислоты / В. И. Овчаров, А. П. Ранский, Г. О. Ненашев // Сырье и материалы для резиновой промышленности: настоящее и будущее : тез. докл. Второй российской научной практической конференции резинщиков. 1995 г. : тез. докл. – Москва, 1995. – С. 70.

50. Овчаров В. И. О вулканизационной активности ряда производных дитиокарбаминовой кислоты / Овчаров В. И., Ранский А. П., Ненашев Г. О. – Каучук и резина, 1996. – № 3. – С. 15–17.

51. Ранский А. П. Синтез, свойства и применение дитиокарбаматов / Ранский А. П., Щербитченко Л. Н., Москаленко А. И. : Украинский государственный химико-технологический университет, Днепропетровск, 1996. – 44 с. Рус. Деп. в Укр. ГНТБ, г. Киев. 29.05.96, № 1317. – Укр. – 96.

52. Бырько В. М. Дитиокарбаматы. Аналитические реагенты. / В. М. Бырько. – М. : Наука, 1984. – 341 с.

53. Машковский М. Д. Лекарственные препараты. / М. Д. Машковский. – М. : Медицина, 1967. – 682 с.

54. Оаз С. Химия органических соединений серы. / С. Оаз. – М. : Химия, 1975. – С. 172–175.

55. Тхор І. І. Технологічні схеми реагентної переробки пестицидного препарату «Фентіурам» та його дерівату «тетраметилтіурам-дисульфід (ТМТД)» / Тхор І. І., Петрук В. Г., Ранський А. П. – Львів, 2006. – № 553. – С. 204–209

56. Кораблев В. М. Производные дитиокарбаминовых кислот. Химия, токсикология, фармакология и клиническое применение / В. М. Кораблев. – Минск : Беларусь, 1971. – 152 с.
57. Бартон Д. Общая органическая химия. / Д. Бартон, У. Д. Оллис. – М. : Химия, 1982. – Ч. 5. – С. 690–691
58. Бартон Д. Общая органическая химия. / Д. Бартон, У. Д. Оллис. – М. : Химия, 1982. – Ч. 5. – С. 692–693
59. Безобразов Ю. Н. Новые фунгициды – производные дитиокарбаминовой кислоты / Безобразов Ю. Н., Брызова В. П., Гукова Р. А. / Журн. орг. хим, 1971. – № 7. – С. 2282–2290.
60. Бартон Д. Общая органическая химия. / Д. Бартон, У. Д. Оллис. – М. : Химия, 1982. – Ч. 5. – С. 691.
61. Бартон Д. Общая органическая химия. / Д. Бартон, У. Д. Оллис. – М. : Химия, 1982. – Ч. 5. – С. 692.
62. Мозолис В. В. Синтез N замещённых тиомочевин / В. В. Мозолис, С. П. Йокубайтите / Усп. химии, 1973. – Т. 43. – С. 1310–1324.
63. Бартон Д. Общая органическая химия. / Д. Бартон, У. Д. Оллис. – М. : Химия, 1982. – Ч. 5. – С. 665
64. Бусев А. И. Дисульфиды дитиокарбаматов и возможности их применения в аналитической химии / Бусев А. И., Бырько В. М., Дикусар А. И. – М. : 1971. – Т. 26. – С. 1380–1389.
65. Ванифатова Н. Г. Экстракция металлов нейтральными серусодержащими соединениями / Ванифатова Н. Г., Серякова И. В., Золотов Ю. А. – М. : Наука, 1980. – 104 с.
66. Подчайнова В. Н. Повышение чувствительности определения меди по реакции с диэтилдитиокарбаминатом / Подчайнова В. Н., Липлак И. Л., Ушакова Л. Н. – М. : 1972. – Т. 38. – С. 411–412.
67. Подчайнова В. Н. О валентности меди в её некоторых комплексах / Подчайнова В. Н., Крылова Е. И., Рябчиков Д. И. – М. : 1956. – Т. 1. – С. 406–409.
68. Beurskeus P. T. Structure and Properties of Dibromo-N,N-di-n-butylthiocarbamate Complexes of Copper(III) and Gold(III) / Beurskeus P. T., Cras I. A., Steggerda I. I. // Inorganic Chemistry. – 1968. – Vol. 7., No. 4. – P. 810–813.
69. Бырько В. М. Дитиокарбаматы / В. М. Бырько. – М. : Наука, 1984. – С. 198.

70. Yutaka Nigo. Oxidation of Nickel(II) and Copper(II) Complexes of N,N-Diethyldithiocarbamates / Yutaka Nigo, Isao Masuda, Koichiro Shinra. // Chemical Communications. – 1970. – №. 3. – P. 476.

71. Cotreras G. Transition metal complexes of thiurams. Spectrochemical studies of Chromium(III) complexes / Cotreras G., Cortes H., Inorg J.; Nucl. Chem. – 1971. – Vol. 33, No. 8. – P. 1337–1343.

72. Villa J. F. Spin-Spin Coupling in Magnetically Condensed Complexes. XI. Out-of-Plane Interactions and Triplet Ground State in Tetrakis (N,N-diethyldithiocarbamato)dicopper(II) / Villa J. F., Hatrield W. E. ; Inorganic Chemistry. – 1971. – Vol. 10, №. 9. – P. 2038–2041.

73. Hendricson A. R. Synthesis and X-Ray Structure of Bis(diethyldithiocarbamato)(μ -dichloro)-dicopper(II), $\text{Cu}_2(\text{Et}_2\text{dtk})_2\text{Cl}_2$, and the X-Ray Structure of $\text{Cu}_3(\text{Et}_2\text{dtk})_2\text{Cl}_3$, an Unusual Mixed Valence $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ Reduction Product / Hendricson A. R., Martin R. L., Taylor D. ; J. C. S. Chem. Comm. – 1975. – №. 9. – P. 843–844.

74. Hendricson A. R. Dithiocarbamates of Cu(I) and Cu(II). An Electrochemical Study / Hendricson A. R., Martin R. I., Ronde N. M. ; Inorganic Chemistry. – 1976. – Vol. 15, №. 9. – P. 2115–2119.

75. Tetsumi T. Reaction of copper powder with tetraalkylthiuram disulphides / Tetsumi T., Sumi M. ; Polyhedron. – 1985. – Vol. 7, No. 8. – P. 1439–1442.

76. Victoriano L. I. Reaction of Bis (N,N-dimethylthiocarbamoyl) Sulfide with Copper (II) Halides and Crystal and Molecular Structures of Halogeno (bis(N,N-dimethylthiocarbamoyl) Sulfido) Copper (I) Complexes / Victoriano L. I., Garland M. T., Vega A. ; Inorganic Chemistry. – 1997. – Vol. 36, № 4. – P. 688–693.

77. Хитрич Н. В. Особенности взаимодействия дитиокарбаматов кобальта (III) с хлором и бромом / Н. В. Хитрич, И. И. Сейфуллина. – Координационная химия, 2000. – Т. 26, № 11. – С. 848–853.

78. Victoriano L. I. Copper (III) Dithiocarbamates. An Undergraduate Experimental Project with Unexpected Challenges / L. I. Victoriano ; J. of Chemical Education. – 2002. – Vol. 79, №. 10. – P. 1252–1253.

79. Бырько В. М. Дитиокарбаматы / В. М. Бырько. – М. : Наука, 1984. – С. 198–199.

80. Бырько В. М. Дитиокарбаматы / В. М. Бырько. – М. : Наука, 1984. – С. 200.

81. Бырько В. М. Дитиокарбаматы / В. М. Бырько. – М. : Наука, 1984. – С. 197.

82. Бырько В. М. Дитиокарбаматы / В. М. Бырько. – М. : Наука, 1984. – С. 196.
83. Akerström S. // Ark. kemi, 1959. – Bd. 14. – S. 378–381.
84. Tamminen V., Hjelt E. // Suomen kemi, 1950. – No. 23B. – S. 39–44.
85. Гауптман З. Органическая химия / З. Гауптман, Ю. Грефе, Х. Ремане. – М. : Химия, 1979. – 831 с.
86. Скопенко В. В. Прямой синтез координационных соединений / В. В. Скопенко, А. Д. Гарновский, В. Н. Кокозей. – Киев : Вентури, 1997. – 172 с.
87. Pruma O. V. A facile direct synthesys of bimetallic $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Zn}^{\text{II}}$ complexes with ethylenediamine revealing different types of chain crystal structures / Pruma O. V., Petrusenko S. R., Kokozev V. N. – Eur. J. Inorg. Chem. – 2003. – P. 1426–1431.
88. Vinogradova E. A. Symmetric and asymmetric trinuclear cores in novel μ -alkoxobridged mixed-metal $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Zn}^{\text{II}}$ complexes: eynthesys from zerovalent copper and zink oxide, structure and magnetism / Vinogradova E. A., Vassilyeva O. Yu., Kokozev V. N. – New J. Chem. – 2001. – Vol. 25. – P. 949–953.
89. Матъе Ж. Принципы органического синтеза / Ж. Матъе, А. Алле. – М. : Инлит., 1962. – 632 с.
90. Ранский А. П. Координационные соединения некоторых 3d-металлов с ароматическими и гетероциклическими тиаамидами : дис. докт. хим. наук. : Ранский Анатолий Петрович. – Днепропетровск, 2003. – 327 с.
91. Вайсбергер А. Органические растворители / А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс. – М. : Инлит., 1958. – 518 с.
92. Гордон А. Спутник химика / Гордон А., Форд Р. – М. : Мир, 1976. – 518 с.
93. Фиалков Ю. А. Растворитель как средство управления химическим процессом : монография / Ю. А. Фиалков. – М. : Знание, 1988. – №6. – 44 с.
94. Гутман В. Химия координационных соединений в неводных растворах : монография / В. Гутман. – М. : Мир, 1971. – 230 с.
95. Nigo Yu. Oxidation of Nickel(II) and Copper(II) Complexes of N,N-Diethyldithiocarbamate / Nigo Yu., Masuda I., Shinra K. // Chemical Communications. – 1970. – P. 476–478.
96. Ранский А. П. Комплексный подход к переработке и утилизации отходов различных промышленных предприятий / А. П. Ранский //

Металлургическая и горнодобывающая промышленность. – 1999. – Вып. 2-3. – С. 95–97.

97. Заявка 3193769 Япония, МКИ5 С 07 D 277/26, А 01 N 47/18. Производные тиазолилметилтиокарбаматов, способ получения и гербицидные препараты на их основе [Текст] / Исии Цутому, Томитани Кандзи, Исигава Кацутоси ; Заявл. 22.12.89 ; опубл. 23.08.01, Коккайтокке кохо, Сер. 3 (2). – 1991. – № 64. – Р. 641–649.

98. Пат. 147490 ПНР, МКИ4 С 07 D 307/52, С 07 С 155/06. Способ получения новых тион-тиоловых соединений с противогрибковыми свойствами [Текст] / Szymik Zygmuni. – № 264468 ; заявл. 04.03.87 ; опубл. 30.11.89.

99. А.с. 221001 ЧССР, МКИ 4А 01 N 47/10. Способ получения монометилдитиокарбамата натрия [Текст] / Poor Robert. – № 1261-81 ; заявл. 23.02.81 ; опубл. 15.03.86.

100. Клисенко М. А. Методы определения микроколичеств пестицидов : монография / под. ред. М. А. Клисенко. – М. : Медицина, 1984. – 256 с.

101. Мельников Н. Н. Методы анализа пестицидов : монография / под. ред. Н. Н. Мельникова. – М. : Химия, 1967. – 558 с.

102. Методические указания по определению микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде. Сборник № 27 / под. ред. М. А. Клисенко. Официальное издание. – Киев, 2000. – 222 с.

103. Практикум по химической защите растений / под. ред. Г. С. Груздева. – М. : Колос, 1983. – 271 с.

104. Lissetter Stephen G. Chiral high-performance liquid chromatography of synthetic pyrethroid insecticides / Lissetter Stephen G., Hambling Susan G. // J. Chromatogr. – 1991. – Vol. 539, № 1. – P. 207–210.

105. Slahck Stephen C. Liquid chromatographic determination of aminocarb in technical and formulated products: collaborative study / Slahck Stephen C., J. Assoc. Offic. Anal. Chem. – 1985. – Vol. 68, № 3. – P. 567–569.

106. Buchman Russell. Detection, isolation, and identification of impurities in technical thiofanox / Buchman Russell, Komoroski Richard A., Kauppila Kenneth M., Mannion James J., Gehrlein Lane. // J. Agr. and Food Chem. – 1985. – Vol. 33, № 5. – P. 896–907.

107. Lundgren Lennart N. A new method for the determination of glyphosate and (aminomethyl)phosphonic acid residues in soils / Lundgren Lennart N., J. Agr. – 1986. – Vol. 34, № 3. – P. 535–538.

108. Peña Heras A. Determinacion de herbicidas carbamicos por cromatografia liquida de alta resolucio. IV. Carbutilato / Peña Heras A., Sanchez Rasero F. – Quim. anal. – 1986. – Vol. 5, № 2. – P. 203–209.

109. Stevens Timothy S. Comparison ion-pair and ion-exchange liquid chromatography for assay of dalapon products / Stevens Timothy S., Chritz Karen M. // J. Assoc. Offic. Anal. Chem. – 1988. – Vol. 70, № 1. – P. 47–48.

110. Rieger Svatopluk. HPLC of some pyrethroids // Acta Univ. Palack. olomuc. Fac. rerum natur. Chem. – 1990. – Vol. 97, № 29. – P. 111–116.

111. Winkeler Heinz-Dieter. Pestezid- Analytic mit Minibore-HPLC / Rieger Svatopluk. // Merck Spectrum. – 1991. – № 3. – S. 2–7.

112. Saady Joseph J. Determination of chlorinated hydrocarbon pesticides by solid-phase extraction and capillary GC with electron capture detection / Saady Joseph J., Poklis Alphonse. // J. Anal. Toxicol. – 1990. – Vol. 14, № 5. – P. 301–304.

113. Benecke Von R.. Untersuchung pflanzlicher Drogen auf Rückstände von Organochlor-Pestiziden/ Benecke Von R., Ortwein J. // Pharm. Ind. – 1992. – Bd. 54, No 8. – S. 726–728.

114. Muño M. Fernandez. A GC method for chlorinated pesticides and PCB's in mussels Muño M. Fernandez, Miguelez J. de la Montaña, Lozano J. Simal // Chromatographia. – 1991. – Vol. 31, № 9–10. – P. 453–456.

115. Jimčez M. Relaciones entre propiedades fisicoquimicas y moleculares de pesticidas/ Jimčez M., Quintero B., Talavera E. M., Alvarez J. M. // Ars pharm.: Rev. Fac. farm. – 1990. – Vol. 31, № 1-2. – P. 131–139.

116. Jimenez M. Contaminacion de aguas por pesticidas /, Talavera E. M., Alvarez J. M., Quintero B. // Ars pharm.: Rev. Fac. farm. – 1990. – Vol. 31, № 3–4. – P. 175–180.

117. Sundaram K. M. Gas chromatographic method for the analysis of permethrin isomers in some forestry substrates/ Sundaram K. M. // J. Environ. Sci. and Health B. – 1990. – Vol. 25, №3. – P. 357–358.

118. Abdallah M. A. Survey of residues of organochlorine pesticides in some marketable Egyptian fish / Abdallah M. A., Hassan I. M., Naguib M. M., Abodonia M. A. // J. Assoc. Offic. Anal. Chem. – 1990. – Vol. 73, № 4. – P. 502–508.

119. Galoux Michel P. Gas chromatographic determination of 3,6-dichloropicolinic acid residues in soils and its application to the residue

dissipation in a soil / Galoux Michel P., Bernes Albert C., Damme Jean-C. Van. // J. Agr. and Food Chem. – 1985. – Vol. 33, № 5. – P. 965–968.

120.Бондарев В. С. Газохроматографическое определение сангора в воде, почве и растениях / В. С. Бондарев, Т. Н. Талалакина, Ю. Я. Спиридонов и др. // Химия в с.х, 1986. – Т. 24, № 5. – С. 68–69.

121.Hall G. L. New gas chromatographic retention index for pesticides and related compounds / G. L. Hall, W. E. Whitehead, C. R. Mourer, T. A. Shibamoto // J. High Resolut. Chromatogr. and Chromatogr. Commun. – 1986. – Vol. 9, № 5. – P. 266–271.

122.Barbina Maria Teccheo. Metodo multiresiduo per la determinazione di fungicidi in frutta e ortaggi con gas-cromatografia capillare/ Barbina Maria Teccheo, Bagarolo Lucia, Paroni Sandro. // Inf. fitopatol. – 1985. – Vol. 85, № 12. – P. 41–43.

123.Scharfe Ronald R. Rapid gas chromatographic method using nitrogen-phosphorus detection for N-nitrosodimethylamine in 2,4-D and MCPA herbicide formulations/ Scharfe Ronald R., McLenaghan Charles C. // J. Assoc. Offic. Anal. Chem. – 1988. – Vol. 72, № 3. – P. 508–512.

124.Waliszewsky S. M. GC-determination of chlorophenoxy acetic herbicides (MSPA and 2,4-D) in water and soil. Reinvestigation of the technique / Waliszewsky S. M., Waliszewsky K. N // Fresenius Z. anal. Chem. – 1987. – Vol. 329, № 4. – P. 489.

125.Boyd Willard G. Impurity problems in chromatographic method studies for fenthion formulations/ Boyd Willard G. // J. Assoc. Offic. Anal. Chem. – 1985. – Vol. 68, № 5. – P. 925–929.

126.Козлова Е. Ю. Определение смесей пестицидов, используемых для протравливания семян зерновых культур с помощью тонкослойной и высокоэффективной жидкостной хроматографии./ Е. Ю. Козлова // Изв. СО АН СССР, хим. н, 1990. – № 3. – С. 20–24.

127.Козлова Е. Ю. Определение смесовых композиций пестицидов, используемых для обработки овощных культур/ Е. Ю. Козлова, В. И. Кобрина // Сиб. хим. журнал, 1992. – № 2. – С. 29–36.

128.Устинова Т. Н. Бутилирование как прием в анализе пестицидов / Т. Н. Устинова. // Защита растений, 1990. – № 10. – 15 с.

129.Латашко В. М. Комплексный контроль биологически активных соединений на основе фурфурола, применяемых в сельском хозяйстве и рыбоводстве / В. М. Латашко, Л. А. Бадовская, З. И. Тюхтенева и др. // Основные направления полученные экологично. чистой. продукции растениеводства : Тез. докл. респ. науч.-произв. конф. 1992г. : тез. докл. – Горки, 1992. – С. 204–205.

130. Ушакова Т. В. Определение остатков набу в моркови / Т. В. Ушакова, С. В. Тулупова // Химия в сельском хозяйстве, 1987. – Т. 25, № 6. – С. 70–79

131. Deyrup Cynthia L. Simultaneous esterification and acylation of pesticides for analysis by gas chromatography. 1. Derivatization of glyphosate and (aminomethyl)phosphonic acid with fluorinated alcohols – perfluorinated anhydrides / Deyrup Cynthia L., Chang Shou-Mei, Weintraub Randy A., Moye H. Anson. // J. Agr. and Food Chem. – 1985. – Vol. 33, № 5. – P. 944–947.

132. Miyazaki Tomoyuki. Isolation and structure elucidation of some components in technical grade chlordane / Miyazaki Tomoyuki, Yamagishi Tatsunori, Matsumoto Masao. // Arch. Environ. Contam. and Toxicol. – 1985. – Vol. 14, № 4. – P. 475–483.

133. Tamiri Tsippy. Gas chromatography mass spectrometry of some thermally labile urea pesticides / Tamiri Tsippy, Zitrin Shmuel. // Biomed. and Environ. Mass Spectrom. – 1987. – Vol. 14, № 1. – P. 39–42.

134. Bjorge Susan M. Applications of liquid chromatography – photodiode-array detection – mass spectrometry in drug disposition studies / Bjorge Susan M., Wolf Thomas F. // LC and GC – 1991. – Vol. 9, № 11. – P. 780, 782, 784, 784.

135. Ashcroft Alison E. Use of mass spectrometry in pharmaceutical analysis/ Ashcroft Alison E. // Anal. Proc. – 1991. – Vol. 28, № 6. – P. 179–181.

136. Волчек С. И. Изучение примесей трихлорметафоса-3 техническим методом хромато-масс-спектрометрии / С. И. Волчек, Л. М. Богомолова, З. И. Летичевская. – Рукопись деп. в ОНИИТЭхим г. Черкассы 28.07.86, № 918-хп. // Хим. средств. защиты раст. и их применение. – М., 1986. – С. 108–113.

137. Ключев Н. А. Определение тетрахлордibenзо-п-диоксинов и тетрахлордibenзофуранов в гербициде 2,4-Д / Н. А. Ключев, Е. С. Бродский, В. Г. Жильников, Б. В. Бочарев // Докл. АН СССР. – 1991. – Т. 316, № 6. – С. 1497–1501.

138. Авдиенко Т. Н. Спектрофотометрический метод определения трихлорфенолята меди в фунгицидных препаратах / Т. Н. Авдиенко, Б. А. Бовыкин, И. А. Занина, Н. Р. Молчанова. // Днепропетр. хим.-технол. ин-т. – Днепропетровск, 1987. – 7 с.

139. Макарова С. В. Фотоколориметрическое определение этафоса и его полупродуктов / С. В. Макарова, В. Н. Хмельницкая. // Хим.

средств. защиты раст. и их применение. ВНИИ хим. средств защиты раст. – М.: 1986. – С. 87–95.

140.Роговський Д. Ю. Визначення бромфосу при хіміко-токсикологічному дослідженні біологічного матеріалу / Д. Ю. Роговський – Фармац. журнал, 1993. – № 2. – С. 45–50.

141.Жемчужин С. Г. Спектрофотометрическое определение нанограммовых количеств гербицида глифосата с использованием фермента алкогольдегидрогеназы / С. Г. Жемчужин, Р. П. Горобец // Журнал анал. химии, 1989. – Т. 44, № 4. – С. 741–744.

142.Rajeswari C. V. A new colorimetric method for the determination of carbofuran, bendiocarb and carbosulfan / C. V. Rajeswari, P. R. Naidu // J. Food Sci. and Technol. 1986. – Vol. 23, № 2. – P. 101–103.

143.Песчанская И. В. Пестициды типа хлортиамина в различных объектах / И. В. Песчанская, Т. Н. Авдиенко, В. И. Супрунович // Пищ. пром-сть (Москва), 1992. – № 10. – С. 19–20.

144.Wasiak-Wisniewska Danuta Widma w podczerweini wzorców pestycydów o wysokiej czystości / Wasiak-Wisniewska Danuta, Konopski Leszek. // Pestycydy. – 1991. – № 3. – P. 13–45.

145.Simon Kalman. Röntgendiffrakciós vizsgálatok a permetrin növényvédőszer temakörben: [Beszam.] Anyag- és molekulaszermunkabiz. ülése, [Budapest], maj. 23-24, 1991./ Simon Kalman, Bertok Bela. // Kem. kozl. – 1991. – Bd. 73, № 2. – S. 307–308.

146.Чигрин А. В. Определение хлорсульфона методом иммуноферментного анализа / А. В. Чигрин, А. М. Умнов, Д. И. Чкаников, Н. В. Устименко // Химизация сельского хозяйства, 1990. – № 3. – С. 62–64.

147.Goicolea A. Determinacion de herbicidas azinicos en mezclas por polarografia diferencial de impulsos / Goicolea A., Barrio R. J., Arranz J. F., Arranz A. // An. quim. B/Real Esp. quim. – 1989. – Vol. 85, № 2. – P. 183–186.

148.Lindgard R. O. Positive and negative ion chemical ionization mass spectrometry of pyrethrin pesticides/ Lindgard R. O., Duffield A. M., Wells R. J. // Biomed. and Environ. Mass Spectrom. – 1986. – Vol. 13, № 12. – P. 677–680.

149.А. с. СССР, МКИ4 G 01 N 30/02, G 01 N 30/90. Spôsob skupinoveho stauovenia močovínových a tiazínových herbicidov / Bilikova Anna. – Заявка № 10141-85; заявл. 30.12.85. опубл. 15.11.88.

150.Kanakalakshmi K. L. Qualitative tests for the identification of pesticides / K. L. Kanakalakshmi, G. Suyanarayana Raju,

К. Visweswariah, Majumder S. K. // Chem. Ind. News. – 1986. – Vol. 30, № 12. – P. 757–764.

151. Абдуллаев Ш. Н. Количественное определение препарата розалина / Ш. Н. Абдуллаев, И. Б. Пайзиев, Х. Н. Арипов // Докл. АН УзССР, 1986. – № 5. – С. 31–32.

152. Sharma S. R. Effect of different saline, alkaline salts, fertilizers and surfactants on the movement of some carbamoyl group containing pesticides in soils / S. R. Sharma, R. P. Singh, S. K. Saxena, S. R. Ahmed // Anal. Lett. – 1985. – Vol. A 18, № 18. – P. 2321–2343.

153. Doroz Jadwiga. Wykrywanie sladowych ilosci herbicydow w nosnikach / Doroz Jadwiga. – Zesz. probl. nauk. rol. – 1986. – № 319. – P. 301–304.

154. Божкова Н. Качественное определение примесей в техническом хлорацетафеноне методом хроматографии в тонком слое / Н. Божкова, Н. Хлебаров, Г. Пфистер [и др.] // Сб. науч. тр. хим. пром. – 1985 (1986). – С. 129–136.

155. Осинская Л. И. Исследование содержания остаточных количеств хлорофоса в растворе в зависимости от времени нагрева / Л. И. Осинская, А. В. Тимко // Пробл. индустр. обществ. питания страны : 2 Всес. науч. Конф 1989 г. : тез. докл. – Х., 1989. – С. 348.

156. Sherma Joseph. Thin layer chromatography of pesticides / Sherma Joseph. // J. Planar Chromatogr. – 1991. – Vol. 4, № 1. – P. 7–14.

157. Burger K. Multimethode zur Ultraspurenbestimmung: Pflanzenschutzmittelwirkstoffe in Grund- und Trinkwasser, analysiert durch DC/AMD (Automated Multiple Development) / Burger K. // Pflanzenschutz-Nachr. Bayer. – 1988. – Bd. 41, № 2. – S. 173–224.

158. Konopinska Danuta. Hormony peptydowe owadow / Konopinska Danuta, Rosinski Grzegorz, Sobotka Wieslaw. // Wiad. chem. – 1990. – Vol. 44, № 11–12. – P. 773–787.

159. Врочинский К. К. Современные методы определения некоторых пестицидов / К. К. Врочинский, Е. А. Мухопад // Соврем. методы анал. контроля на пром. Предприятиях : Матер. семинара. – «Общество Знание» РСФСР. Моск. Дом науч.-техн. проп. – М., 1991. – С. 135–140.

160. А. с. 1642374 СССР, МКИ5 G 01 N 31/00. Проявляющий реагент для определения севина и α -нафтола в тонкослойной хроматографии [Текст] / И. У. Нуманов, И. М. Поталова, А. Х. Алиходжаев, М. Юсупов. – № 4493976/04 ; заявл. 13.10.88 ; опубл. 15.04.91, Бюл. № 14.

161. Яшин А. Я. Аналитические возможности жидкостного хроматографа «Цвет Яуза» с электрохимическими детекторами / А. Я. Яшин, Я. И. Яшин // Рос. хим. журнал, 2002. – Т. 44, № 4. – С. 109–115.

162. Химические добавки к полимерам : справочник [под ред. И. П. Масловой]. – М. : Химия, 1981. – 262 с.

163. ГОСТ 8433-81. Вещества вспомогательные ОП-7 и ОП-10. Технические условия

164. Безпамятнов Г.П. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде / Г. П. Безпамятнов, Ю. А. Кротов. – Л. : Химия, 1985. – 528 с.

165. ТУ У 2-00282033-003-2001. Каолины обогащенные Просяниковского месторождения.

166. Промышленные хлорорганические продукты : справочник [под ред. Л. А. Ошина]. – М. : Химия, 1979. – 656 с.

167. Pretsch C. S. Tablice za odredivanje structure organskih spojeva spektroskopskim metodama. – Zagreb: SKTH / Pretsch C.S. // «Kemija u industriji». – 1982. – S. 1170–1174.

168. Сильверстейн Р. Спектрометрическая идентификация органических соединений / Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. – М. : Мир, 1977. – С. 180–182.

169. Бранд Д., Применение спектроскопии в органической химии / Ю. Н. Шейнкера, Эглинтон Г. – М. : Мир, 1967. – С. 116–173.

170. Беллами Р. Новые данные по ИК-спектроскопии сложных молекул / Р. Беллами. – М. : Мир, 1971. – 318 с..

171. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров: Пер с англ. / С. Мадорский, С. Рафикова. – М. : Мир, 1967. – 325 с.

172. Уэндландт У. Термические методы анализа: пер с англ. / У. Уэндландт, В. Степанова. – М. : Мир, 1978. – 318 с.

173. Вайнштейн А. В. Исследование наполненного ПЭ методом ДТА и ТМХ / А. В. Вайнштейн, Э. А. Кунер, В. П. Карливан – Вып. 3. – М. : Модификация полимерных материалов, 1972. – С. 25–31.

174. Пахаренко В. А. О влиянии термоокислительной деструкции на молекулярные и реологические свойства наполненных термопластов / В. А. Пахаренко, Е. М. Кириенко, И. И. Носалевич // Механика композит. материалов, 1981. – № 5. – С. 869–877.

175. Пахаренко В. А. К методике оценки термоокислительной деструкции полиамидов / В. А. Пахаренко, Е. М. Кириенко, И. И. Носалевич // Хим. технология, 1980. – № 4. – С. 25–28.

176.Авдієнко Т. М. Фотометричний контроль трихлорфенолята міді у вторинних розчинах утилізації пестициду Фентіурам / Т. М. Авдієнко, О. В. Сандомирський, А. П. Ранський, В. І. Ткач. // Вопросы химии и хим. технологии, 2004. – № 1. – С. 9–11.

177.Ранський А. П. Реагентне перероблення та хроматографічний контроль вторинних розчинів пестициду Фентіурам./ А. П. Ранський, О. В. Сандомирський, В. Г. Петрук [та ін.] // Вісник ВПІ, 2004. – № 3. – С. 34–36.

178.ДСТУ ISO 8466-1-2001. Якість води. Визначення градуовальної характеристики методик кількісного хімічного аналізу. Національний стандарт України. – Київ, 2002.

179.Пиотровский К. В. Старение и стабилизация синтетических каучуков и вулканизатов / К. В. Пиотровский, З. Н. Тарасова. – М. : Химия, 1980. –264 с.

180.Бухштаб З. Н. Технология синтетических моющих средств / З. Н. Бухштаб, А. П. Мельник, В. М. Ковалев – М. : Легпромбытиздат, 1988. – 319 с.

181.Химический энциклопедический словарь [под ред. акад. Н. Л. Кнунянца]. – М. : Сов. энциклоп., 1983. – 790 с.

182.Петрук В. Г.Комплексне знешкодження непридатних хімічних засобів захисту рослин / В. Г. Петрук, І. І. Тхор, А. П. Ранський та ін. // Проблеми природокористування, сталого розвитку та техногенної безпеки регіонів : III Міжнародної науково-практичної конференції. 2005 г. : тези доп. – Дніпропетровськ, 2005. – С. 170–171.

183.Ранський А. П. Переробка та знешкодження деяких високотоксичних хімічних відходів, що знаходяться на території України / А. П. Ранський, О. В. Панасюк, В. Г. Петрук, І. І. Тхор // Встановлення пріоритетів розвитку та впровадження перспективних науково-технічних досліджень у сфері охорони довкілля в Україні : робочий семінар. 2005 г. : тези доп. – Дніпропетровськ, 2005. – С. 133–134.

184.Петрук В. Г Новые аспекты реагентной переработки пестицида Фентиурам / В. Г. Петрук, И. И. Тхор, А. П. Ранський // Экология и здоровье человека. Охрана воздушного и водного бассейнов. Утилизация отходов : сборник научных статей XIII Международной научно-практической конференции, 2005 г. тези док. – Харьков, 2005. – Т. 2. – С. 228–230.

185.Гречка Т. В. Утилізація пестициду Фентіурам реагентним методом / Т. В. Гречка, М. В. Кучук, О. В. Сандомирський, І. І. Тхор // Хімія і сучасні технології : II Міжнародна науково-технічна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених, 2005 г. : тези доп. – Дніпропетровськ, 2005.–144 с.

186.Плескач А. М. Пути решения проблем гальванических отходов / А. М. Плескач // Сотрудничество для решения проблемы отходов :

конференция с международным участием, 2004 г. : Тезисы доклада. – Харьков, 2004. – С. 167–168.

187. Корчик Н. М. Ресурсосберегающие технологии по организации водного хозяйства гальванических производств / Н. М. Корчик, Ю. Г. Бухальская // Экология и здоровье человека. Охрана воздушного и водного бассейнов. Утилизация отходов : XIII Междунар. науч.-практ. конф., 2005 г. : Тез. Доклада. – Харьков, 2005. – Т. 2. – С. 80–85.

188. Заявка 2002086403 Україна, МПК7 С 02 F 1/62. Спосіб очищення промислових стічних вод [Текст] / А. П. Ранський, О. Г. Панасюк, Л. Н. Шебінченко. – Заявлено 24.09.2002.

189. Свойства резиновых смесей и резин : оценка, регулирование, стабилизация / В. И. Овчаров, М. В. Бурмистр, В. А. Тютин [и др.] – М. : Сант-ТМ, 2001. – 400 с.

190. Ранський А. П. Похідні дитіокарбамінової кислоти та їх вулканізуюча активність в поліізопрені / А. П. Ранський, В. Г. Петрук, І. І. Тхор, Г. І. Москаленко // Проблеми природокористування, сталого розвитку та техногенної безпеки регіонів : III Міжнар. наук.-практ. конф., 2005г. : тези доповіді. – Д., 2005. – 127 с.

191. Ранський А. П. Противоионные свойства дитиокарбаматов металлов / А. П. Ранський, В. Г. Петрук, И. И. Тхор, А. В. Потапова // Прогресс в технологии горючих ископаемых и химотологии топливно-масельных материалов : Междунар. науч.-тех. конф., 2005г. : тезисы доклада. – Д., 2005. – С. 202–203.

192. Мустафаев Н. П. Противозадирные и противоионные свойства эфиров дитиокарбаминной кислоты / Н. П. Мустафаев, Г. Р. Гасанзаде, Х. К. Гусейнов // Химич. технология топлив и масел, 1978. – №2. – С. 50–51.

193. Anson F. C. Highly Stabilized Copper(III) Complexes/ Anson F. C., Collins T. J., Richmond T. G. // J. Am. Chem. Soc. – 1987. – Vol. 109, № 10. – P. 2674–2979.

194. Fritsky I. O. Template synthesis of square-planar nickel(II) and copper(III) complexes based on hydrazide/ Fritsky I. O., Rozlowski H., Peter J. J. // Chem. Soc., Dalton Trans. – 1998. – № 11. – P. 3269–3274.

195. Фрицький І. О. Поліядерні координаційні сполуки перехідних металів з азотовмісними лігандами в моделюванні активних центрів метало ферментів : дис. ... докт. хім. наук. / Фрицький І. О. – Київ, 2003. – 372 с.

196. Eeurs Kens P. T. Structure and Properties of Dibromo-N,N-di-n-butylldithiocarbamate Complexes of Copper(III) and Gold(III) / Eeurs

Kens P. T., Cras J. A., Steggerda J. J. // Inorganic Chemistry. – 1968. – Vol. 7, № 4. – P. 810–813.

197.Панасюк А. Г. Синтез и рентгеноструктурный анализ гидроперхлората (перхлорато-бис [бензимидазол-2-N-(4-метоксифенил) карбо-тио-амидато] меди(III)) / Панасюк А. Г., Ранский А. П., Алиев З. Г. // Координац. Химия. 2004. – Т. 3, № 1. – С. 43–347.

198.Петрук В. Г. Практическое применение модифицированных химических соединений на основе ТМТД / В. Г. Петрук, А. П. Ранский, И. И. Тхор // Экология и здоровье человека. Охрана воздушного и водного бассейнов. Утилизация отходов : XIII междунар. науч.-практ. конф. 2005 г. : тезисы доклада. – Харьков, 2005. – Т. 2. – С. 231–232.

199.Оаз С. Химия органических соединений серы / С. Оаз. – М. : Химия, 1975. – С. 172–175.

200.Оаз С. Химия органических соединений серы / С. Оаз. – М. : Химия.1975. – С. 173

201.Ранский А. П. Исследование реакции аренальарилиминов и метилгетаренов с серой и арилами дами : дис. анд. хим. наук : 02.00.03 / А. П. Ранский. – Днепропетровск, 1985. – 151 с.

202.Ранский А. П. Химия дитиокарбаматов. Сообщение II. Десульфурирования тиурамдисульфидов действием нуклеофильных реагентов / А. П. Ранский, В. Г. Петрук, I. I. Тхор, О. В. Охтина – Вопросы химии и хим. Технологи. – Д. : 2005. – №6. – С. 74–77.

203.Демченко А. Н. Способы утилизации и рекуперации запрещённых и некондиционных пестицидов / А. Н. Демченко, И. Н. Курманова, А. П. Третьяк, М. О. Лозинский // Нові технології та обладнання по переробці промислових та побутових відходів і їх медико-еклогічне забезпечення : Труды II научно-технической конференции, 2003 г. : Тезисы доклада – Київ, 2003. – С. 68–71.

204.Игнатьев В. А. Синтез, физические, химические свойства и реакции амидов сульфеновых кислот : дис. докт. хим. наук : В. А. Игнатьев – Иваново, 1975. – 375 с.

205.Ранський А. П. Похідні дитіокарбамінової кислоти та їх вулканізуюча активність в поліізопрені / А. П. Ранський, В. Г. Петрук, I. I. Тхор, Г. I. Москаленко // Проблеми природокористування, сталого розвитку та техногенної безпеки : III Міжнародна науково-практична конференція, 2005 г : тези доп. – Дніпропетровськ, 2005. – Ч.II. –167 с.

206.Динцес А. И. Синтетические смазочные масла / А. И. Динцес, А. В. Дружинина. – М. : Гостоптехиздат, 1958. – 350 с.

207.Кужаров А. С. Исследование структуры граничного слоя и влияния комплексобразующих присадок на триботехнические свойства пары трения медный сплав – сталь / А. С. Кужаров, В. В. Чуваев, Б. В. Меринов и др., 1987. – Т.7, №5. – С. 861–867.

208.Шпеньков Г. П. Физико-химия трения / под ред. Г. П. Шпеньков, Д. Н. Гаркунова. – Минск. : БГУ, 1978. – 204 с.

209.Бурмистр М. В. Технология переработки вторичного полиэтилена в кровельном материале «Биолайн» / М. В. Бурмистр, В. В. Лукьяненко, А. П. Ранский // Вопросы химии и хим технологии. – 2004. – №5. – С. 70–72.

210.Бурмистр М. В. Модификация вторичного полиэтилена при механическом рециклинге свето- и термостабилизаторами HALS / М. В. Бурмистр, В. В. Лукьяненко, А. П. Ранский, И. А. Лебедева // Вопросы химии и хим технологии, 2005. – №1. – С. 25–28.

211.Jensen K. A. Infrared spectra of Thioamides and Selenoamides / K. A. Jensen, P. H. Nielsen // Asta chem.scand. – 1966.V.20, № 3. – P. 597–629.

212.Альгин А. П. Риск и его роль в общественной жизни / А. П. Альгин. – М. :Мысль, 1989. – 187 с.

213.Доусон Г. Обезвреживание токсичных отходов / Г. Доусон., Б. Мерсер / пер. с англ. – М. : Стройиздат, 1996. – 288 с.

214.Сухой М. П. Методика обоснования рационального места расположения установок по химико-термическому обезвреживанию и утилизации хлорсодержащих пестицидов / М. П. Сухой, О. В. Гайдидей, Н. А. Емец, Е. М. Прокопченко // Вопросы химии и хим. технологии, 2005. – № 3. – С. 211–213.

215.Горбачук В. М. Аналіз критичних ситуацій техногенної природи, що призводить до аварій та катастроф у різних галузях господарської діяльності / В. М. Горбачук, Л. Г. Тарасова. – Київ, 1993. – 28 с.

216.Порфирьев Б. Н. Экологическая экспертиза и риск технологий / Б. Н. Порфирьев. – М. : ВИНТИ, 1990. – Т. 27. – 202 с.

217.Михалевич М. В. Методы учета риска в задачах принятия решений по материалам NASA / М. В. Михалевич. – Київ, 1989. – 15 с.

218.Патика В. П. Агроекологічна оцінка мінеральних добрив та пестицидів: Монографія / [за ред. В. П. Патики]. – К. : Основа, 2005. – 300 с.

219.Петрук В. Г. Сучасні екологічно чисті технології знезараження непридатних пестицидів / під ред. проф. В. Г. Петрука. – Вінниця: «Універсум-Вінниця», 2003. – 254 с.

ДОДАТОК А

Характеристика розповсюдження непридатних для цільового використання пестицидних препаратів, що накопичені на території України [2].

Таблиця А1

Найменування області (регіону)	Кількість пестицидів, т		Загальна кількість складів зберігання	
	всього	в т. ч. розпізнаних	державних	колективних і приватних
Вінницька	390,3	55,8	7	16
Волинська	200,4	134,9	14	188
Дніпропетровська	864,0	250,0	5	255
Донецька	218,4	66,6	1	355
Житомирська	148,0	25,5	8	150
Закарпатська	208,5	135,9	5	49
Запорізька	1065,6	614,3	3	253
Івано-Франківська	81,8	-	-	136
Київська	1820,5	1498,3	9	226
Кіровоградська	1218,5	273,3	9	264
Луганська	98,7	-	-	207
Львівська	468,0	161,4	9	221
Миколаївська	806,8	482,1	6	190
Одеська	723,5	353,3	11	145
Полтавська	757,3	480,5	6	244
Рівненська	13,3	-	-	48
Сумська	1120,0	657,4	5	432
Тернопільська	152,2	3,7	2	296
Харківська	829,9	254,2	26	358
Херсонська	419,7	364,6	5	51
Хмельницька	342,0	46,6	2	196
Черкаська	446,2	66,4	1	271
Черновицька	36,3	8,0	1	32
Чернігівська	581,7	321,8	10	263
Республіка Крим	655,4	250,9	2	190
Всього	13667,0	6460,7	147	4976

ДОДАТОК Б

Зведені дані щодо умов стану зберігання заборонених і непридатних до використання хімічних засобів рослин у Вінницькій області

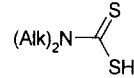
Таблиця Б1

№ п/п	Найменування району	Стан складського приміщення			Дані про пестициди			Примітка
		Доб рий	Задо вільний	Незадо вільний	А Заборонені	Б Непридатні	В Невідомі	
1.	Барський	+	+				109,25	
2.	Бершадський	+	+	+	3,53	5,25	8,47	
3.	Вінницький	+	+	+	0,856		22,972	
4.	Гайсинський	+	+		1,9		0,9	
5.	Жмеринський	+	+	+	2,5	4,5	33,7	
6.	Іллінецький		+	+	4,78		5,2	
7.	Калинівський		+	+	1,493	14,107	32,4	
8.	Козятинський	+	+	+	23,089	26,415	6,703	
9.	Крижопільський			+		1,02	7,485	
10.	Липовецький	+	+			7,3	10,15	
11.	Літинський	+	+	+	9,64			
12.	М.Подільський		+	+		3,2	17,33	
13.	М.-Куриловецький		+	+	12,426		6,35	
14.	Немирівський	+		+		1,6	11,1	
15.	Оратівський		+	+		12,7	4,96	

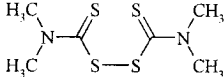
№ п/п	Найменування району	Стан складського приміщення			Дані про пестициди			Примітка
		Доб рий	Задо вільний	Незадо вільний	А Заборонені	Б Непридатні	В Невідомі	
16.	Піщанський		+	+	6,603	6,078	1,84	
17.	Погребішенський		+	+			55,1	
18.	Теплицький	+	+	+	6,66	11	10,22	
19.	Томашпільський		+	+	1,77	16,961	1,2	
20.	Тиврівський	+	+	+	2	72,5	38	
21.	Гростянецький	+	+	+		3,5	2,9	
22.	Тульчинський			+	7,854	1,0	9,85	
23.	Хмільницький	+	+	+	8,15	24,66	6,61	
24.	Чечельницький	+			2,49	11,82	238,69	
25.	Чернівецький					0,5	4,3	
26.	Шаргородський	+	+	+	1,0		6,7	+ 1100 тонн Джуринський отрутогигієник
27.	Ямпільський		+	+	1,3	0,1	2,2	
Всього ХЗЗР по області							994,02	

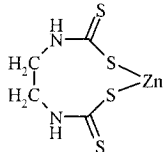
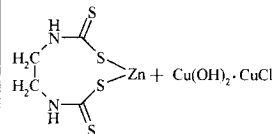
ДОДАТОК В

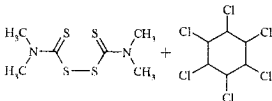
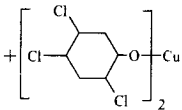
Похідні дитіокарбамінової кислоти та їх фізико-хімічні характеристики

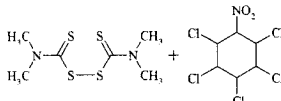
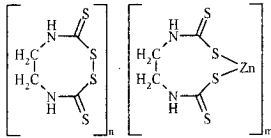


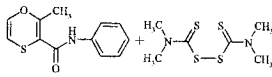
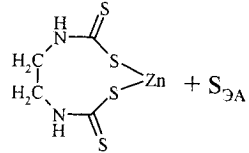
Таблиця В1

Сполука	Назва	Структурна формула	Фізико-хімічна характеристика				Токсична характеристика		Кількість у Вінницькій обл., т
			Склад діючої речовини % мас.	Розчинність у воді	Стійкість при зберіганні і стабільність у ґрунті	T _{пл.} , °C	ЛД 50, для щурів, мг/кг	СК 50, для риби, мг/л	
1	ТМТД, Тиурам, Униш, Тетраметилтіурамдисульфід		80 % с.п.	Практично нерозчинний	В паперових мішках з поліетиленовою вкладкою можна зберігати практично необмежений час	155–156	400	-	5,0

Сполука	Назва	Структурна формула	Фізико-хімічна характеристика				Токсична характеристика		Кількість у Вінницькій обл., т
			Склад діючої речовини % мас.	Розчинність у воді	Стійкість при зберіганні і стабільність у ґрунті	$T_{пл}, ^\circ C$	ЛД 50, для шурів, мг/кг	СК 50, для риб, мг/л	
2	Цинеб, перозин, N,N'-етиленбіс (дитіокарбомат) цинку		80 % с.п.	Практично нерозчинний	В паперових мішках з поліетиленовою вкладкою можна зберігати практично необмежений час	140-160	5200	40	2,33
3	Хомешин, купрозан (див. п.2) + хлорокис міді (II) $3Cu(OH)_2 \cdot CuCl_2 \cdot xH_2O$ ($x = 0...3$)	 15 % мас 65 % мас	80 % с.п.	Практично нерозчинний	В картонних набивних барабанах з поліетиленовою вкладкою можна зберігати практично необмежений час		400	-	4,34

Сполука	Назва	Структурна формула	Фізико-хімічна характеристика				Токсична характеристика		Кількість у Вінницькій обл., т
			Склад діючої речовини % мас.	Розчинність у воді	Стійкість при зберіганні і стабільність у ґрунті	$T_{пл}, ^\circ C$	ЛД 50, для щурів, мг/кг	СК 50, для риби, мг/л	
4	Фентіурам	 40–50 % мас γ-ізом 20 % +  10–15 % мас	65 % с.п.		В картонній тарі можна зберігати практично необмежений час		331		5,35

Сполука	Назва	Структурна формула	Фізико-хімічна характеристика				Токсична характеристика		Кількість у Вінницькій обл., т
			Склад діючої речовини % мас.	Розчинність у воді	Стійкість при зберіганні і стабільність у ґрунті	$T_{пл}, ^\circ C$	ЛД 50, для щурів, мг/кг	СК 50, для риб, мг/л	
5	Пентатіурам	 34% мас γ-ізом 20%	50 % с.п.		В паперовій або картонній тарі можна зберігати практично необмежений час		-	-	3,45
6	Полікарбацин, полірам, метирам, подвійна сіль N,N'-етиленбіс (дитіокарбомат) цинку і N,N'-етиленбіс (тіокарбомат) дисульфід	 n:m = 1:3	75 % с.п.	Практично нерозчинний	В паперових мішках з поліетиленовою вкладкою можна зберігати практично необмежений час	120	-	5-12 при експозиції 48 год.	4,33

Сполука	Назва	Структурна формула	Фізико-хімічна характеристика				Токсична характеристика		Кількість у Вінницькій обл., т
			Склад діючої речовини % мас.	Розчинність у воді	Стійкість при зберіганні і стабільність у ґрунті	$T_{пл}, ^\circ C$	ЛД 50, для щурів, мг/кг	СК 50, для риби, мг/л	
7	Віта тіурам 3-метил-2-феніл-карбамоіл-5,6-дигідро-1,4-оксатіїн + ТМТД (див. п.1)	 50 % мас (Вітавакс) 30 % мас	75 % с.п.		В паперовій або картонній тарі можна зберігати практично необмежений час				2,7
8	Сероцин	 20 % мас 50 % мас							-

Сполука	Назва	Структурна формула	Фізико-хімічна характеристика				Токсична характеристика		Кількість у Вінницькій обл., т
			Склад діючої речовини % мас.	Розчинність у воді	Стійкість при зберіганні і стабільність у ґрунті	$T_{пл}, ^\circ C$	ЛД 50, для шурів, мг/кг	СК 50, для риб, мг/л	
9	Гексатіурам	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{S} \quad \text{S} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} = \text{C} \quad \text{S} - \text{S} \quad \text{C} = \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{S} \quad \text{S} \quad \text{CH}_3 \end{array} + \begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$ 50 % мас 30 % мас	80 % с.п.		В картонній тарі можна зберігати практично необмежений час		1600	-	-
10	Цирам	$\left[\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{S} \\ \quad \diagup \\ \text{N} = \text{C} \\ \quad \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{S} \end{array} \right]_2 \text{Zn}$							0,1
11	Поліхом	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{S} \\ \quad \diagup \\ \text{N} = \text{C} \\ \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{S} \end{array} \right]_n$ $\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{S} \\ \quad \diagup \\ \text{N} = \text{C} \\ \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{S} \end{array} \right]_m \text{Zn}$			В картонній тарі можна зберігати практично необмежений час				-
Сума									27,6

ДОДАТОК Г

ІЧ-СПЕКТРИ ДЕЯКИХ МЕТАЛ-ХЕЛАТІВ N,N-ДИМЕТИЛКАРБАМІНОВОЇ КИСЛОТИ

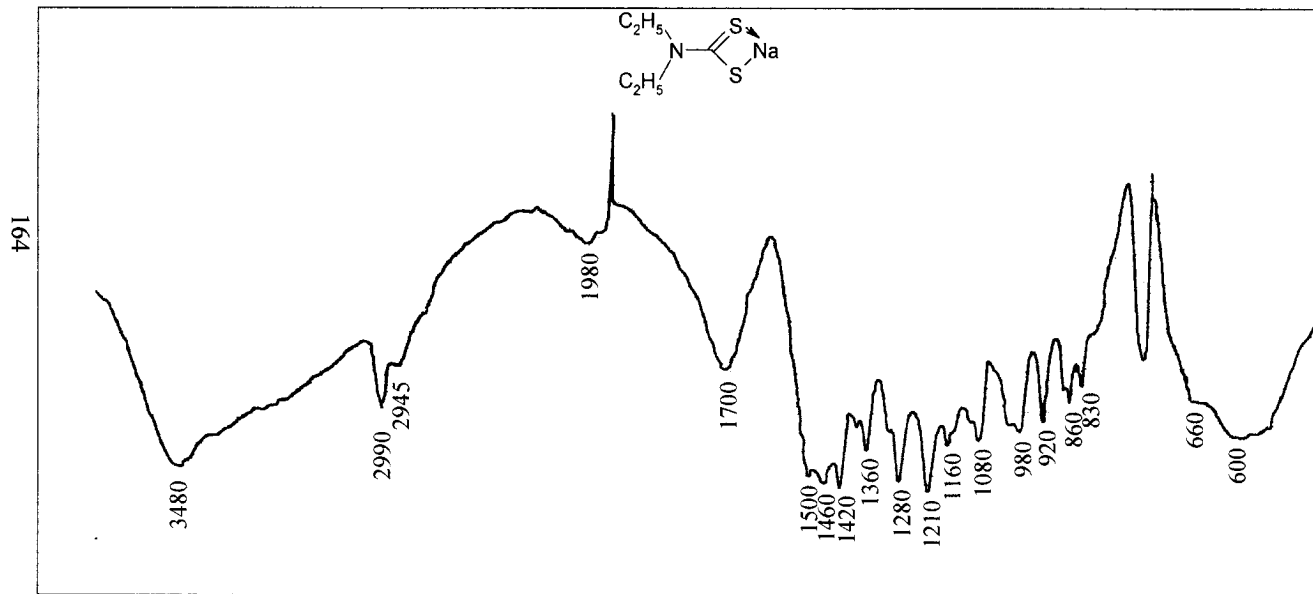


Рис. Г.1. Na-сіль N,N-диметилдитіокарбамінової кислоти.

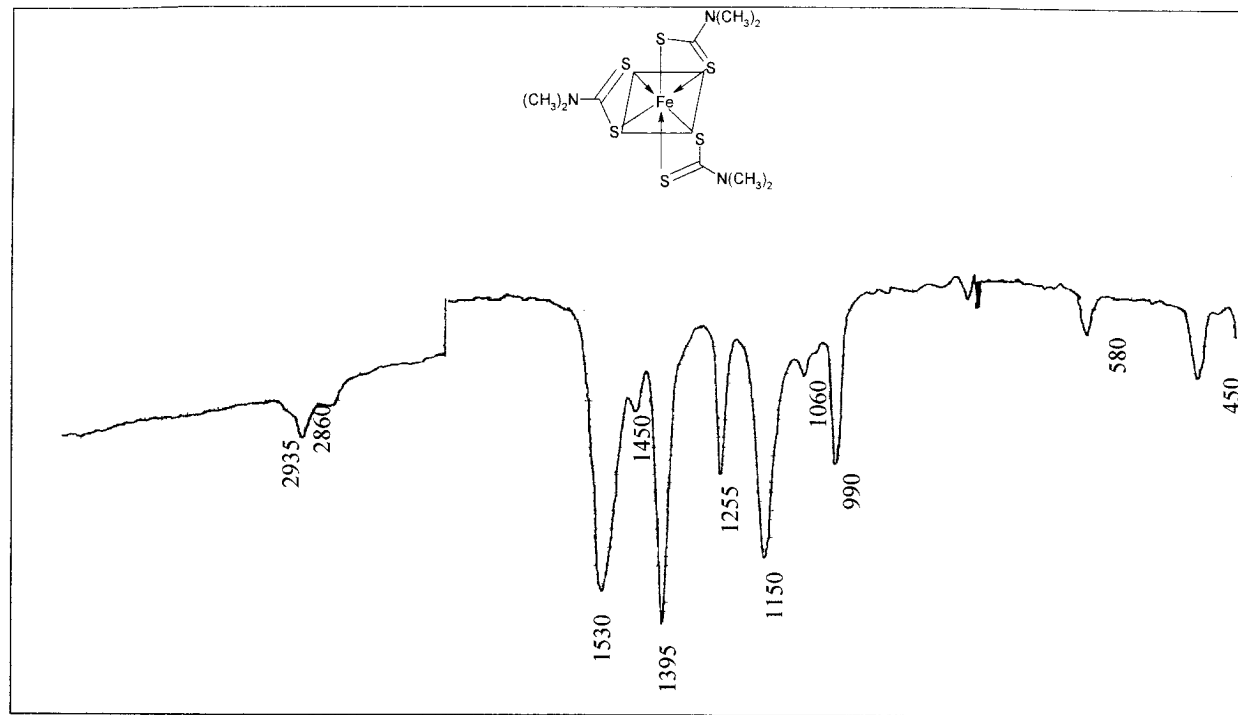


Рис. Г.4. Трис (*N,N*-диметилдитіокарбаміно) заліза (III)

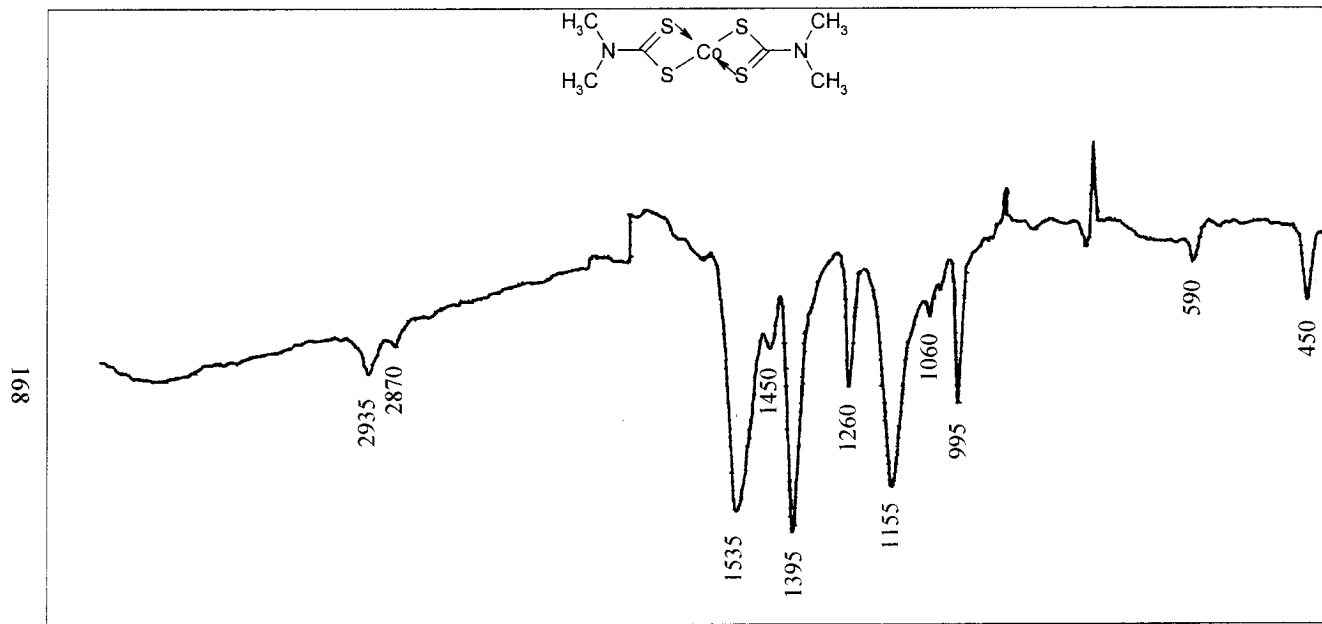


Рис. Г.5. Біс (N,N-диметилдитіокарбамінато) кобальта (II)

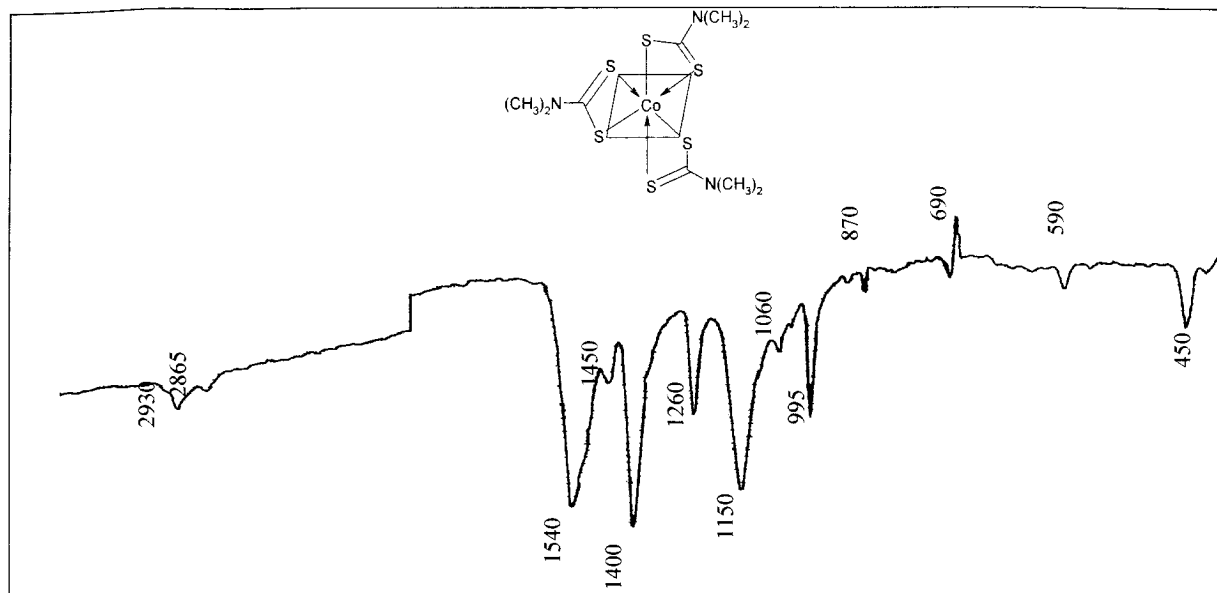


Рис. Г.6. Трис (N,N-диметилдитіокарбамінато) кобальта (III)

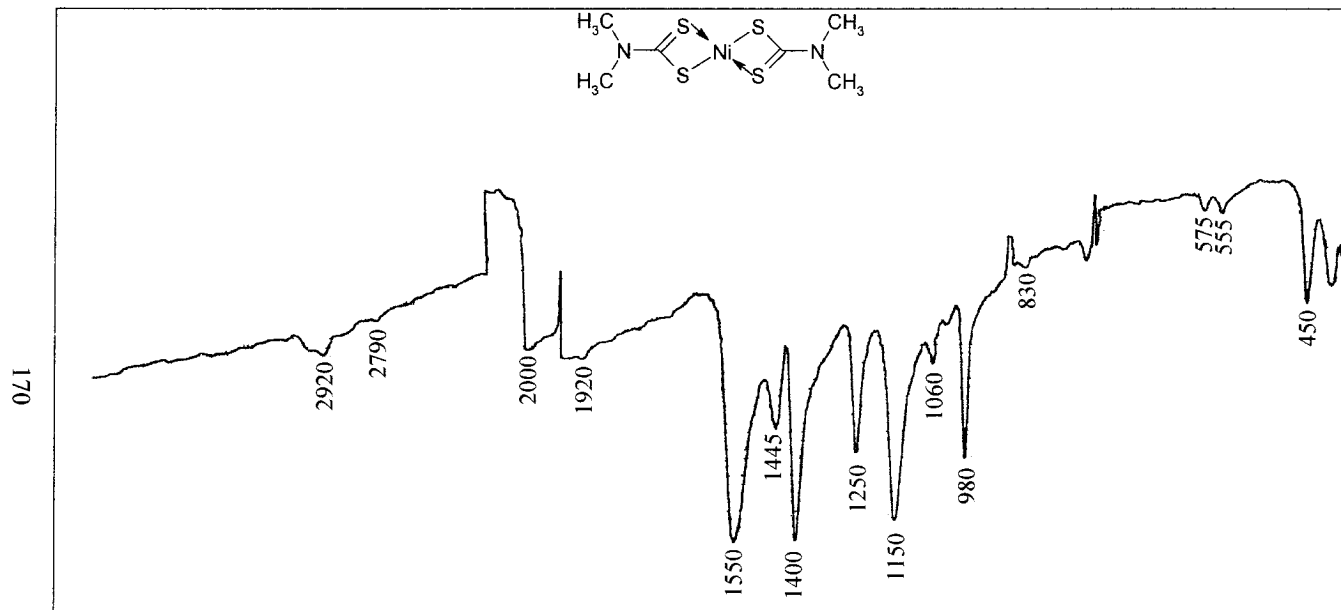


Рис. Г.7. Біс (N,N-диметилдитіокарбамінато) нікеля(II)

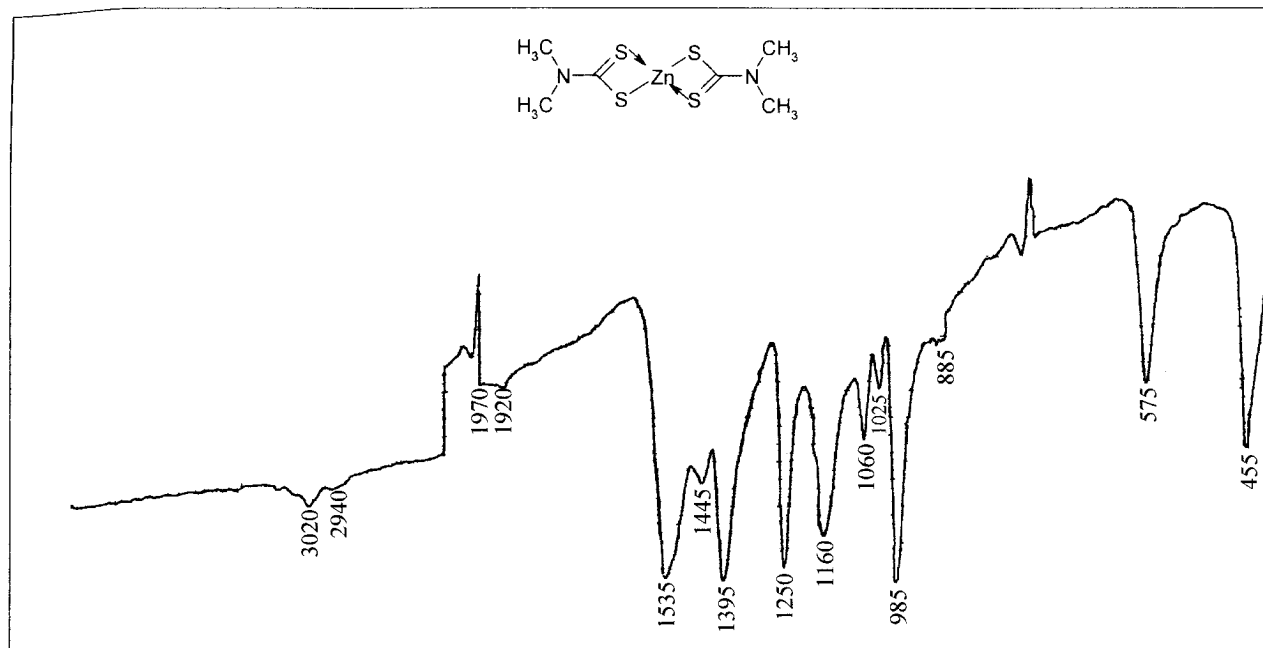


Рис. Г.8. Біс (N,N-диметилдитіокарбамінато) цинка

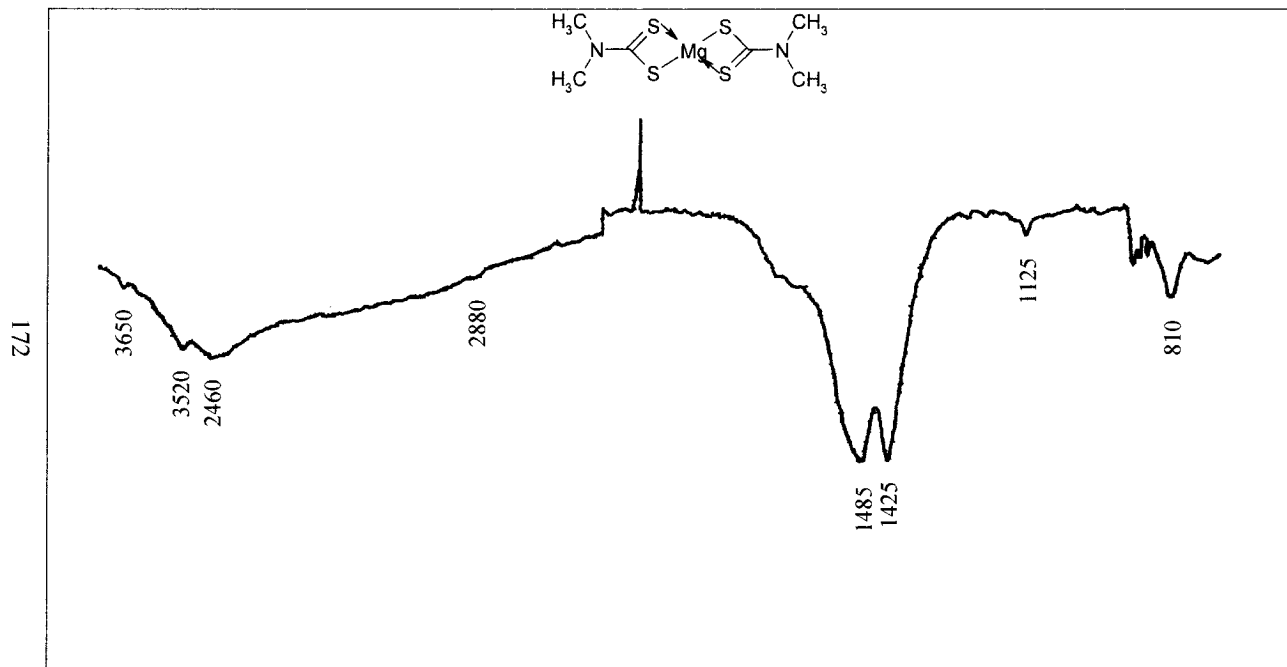


Рис. Г.9. Біс (N,N-диметилдитіокарбамінато) магнію

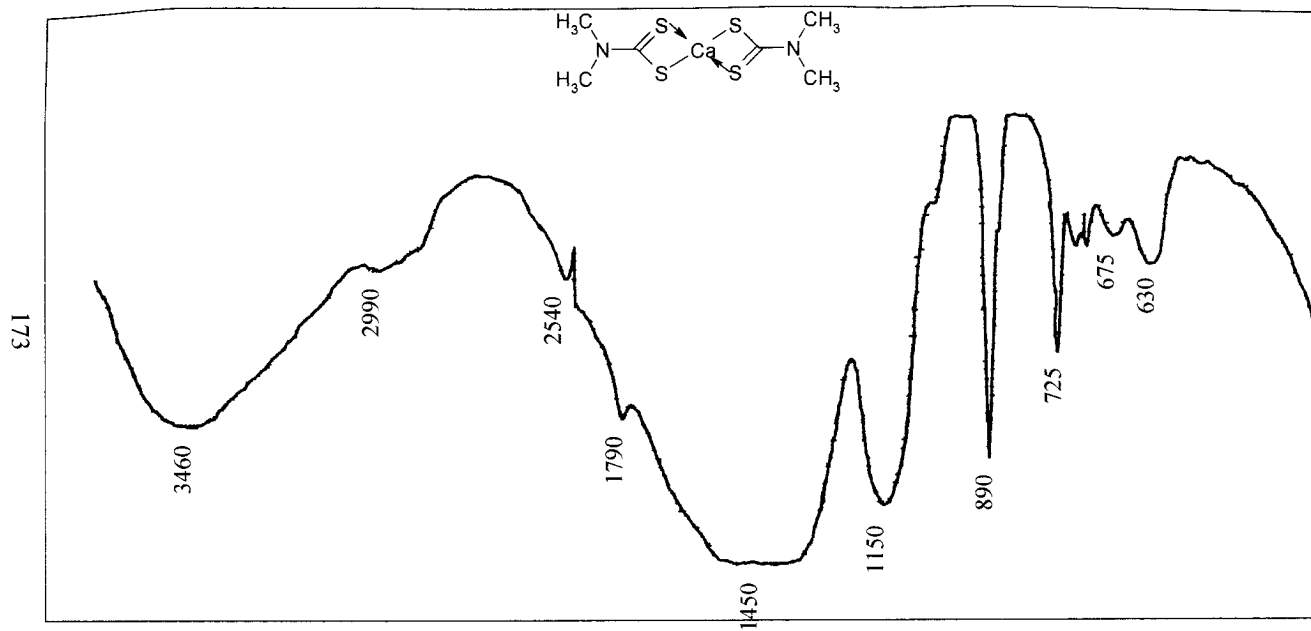


Рис. Г.10. Біс (N,N-диметилдитіокарбаміно) кальцію

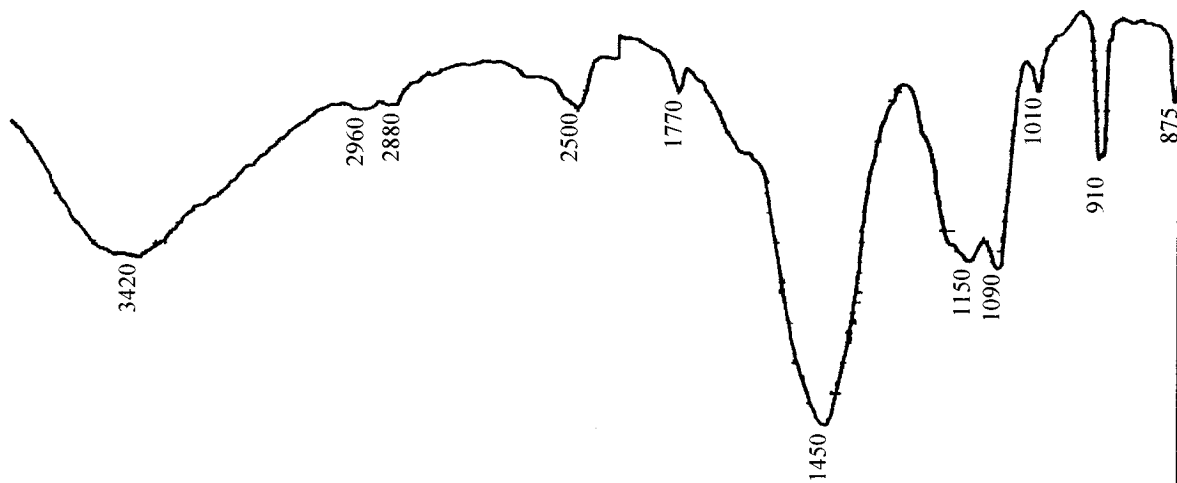
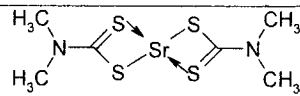


Рис. Г.11. Біс (N,N-диметилдитіокарбаміно) стронцію(II)

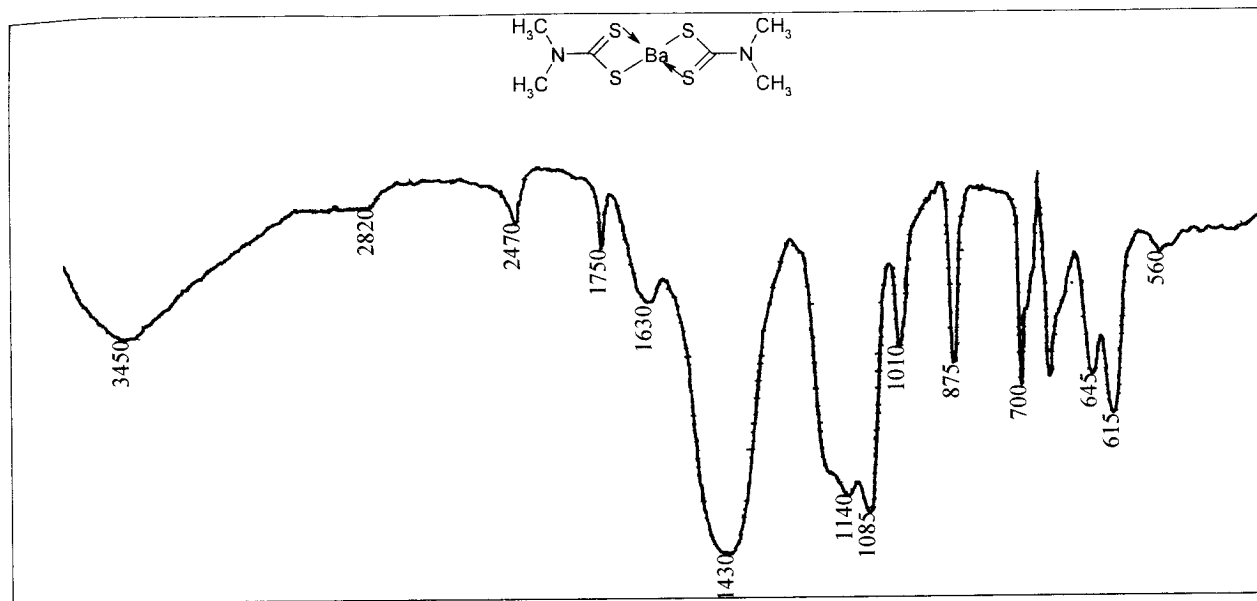


Рис. Г.12. Біс (N,N-диметилдитіокарбамінато) барію

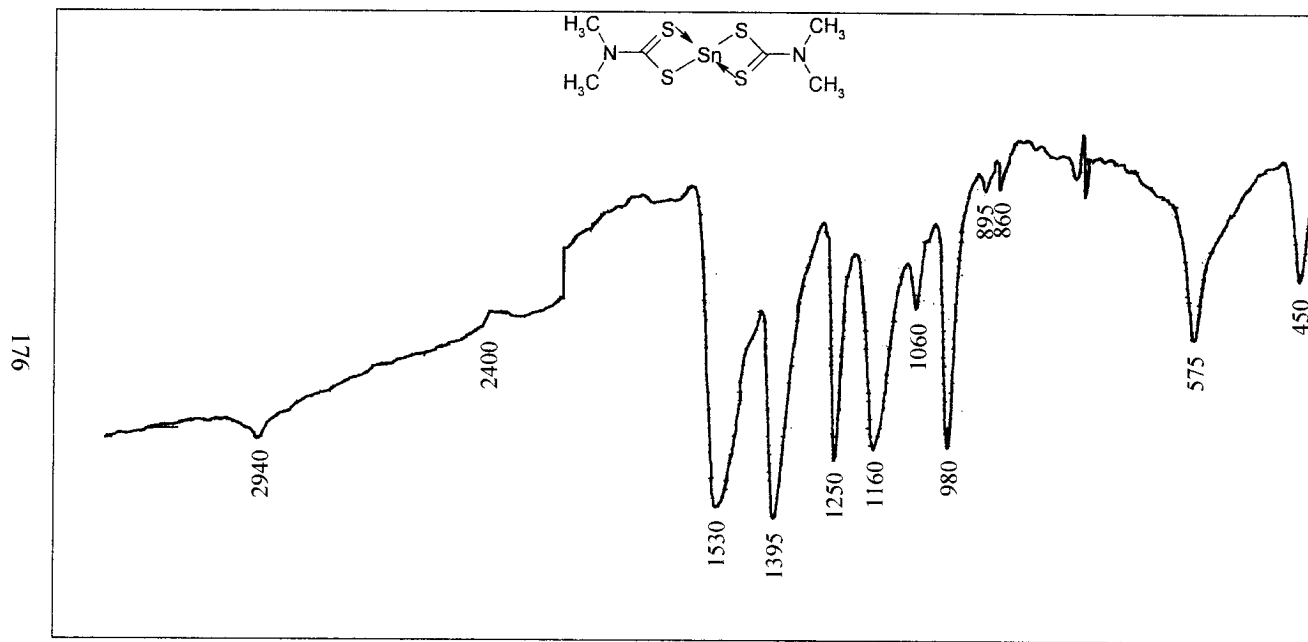


Рис. Г.13. Біс (N,N-диметилдитіокарбамінато) олова (II)

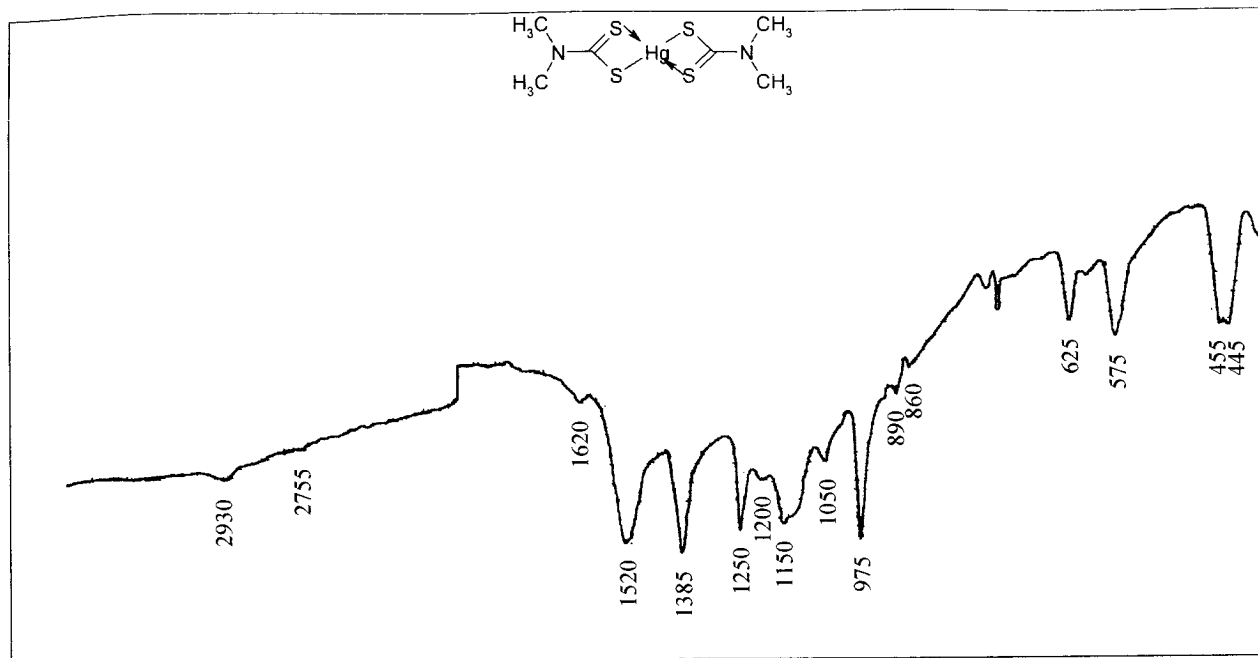


Рис. Г.14. Біс (N,N-диметилдитіокарбамінато) ртуті (II)

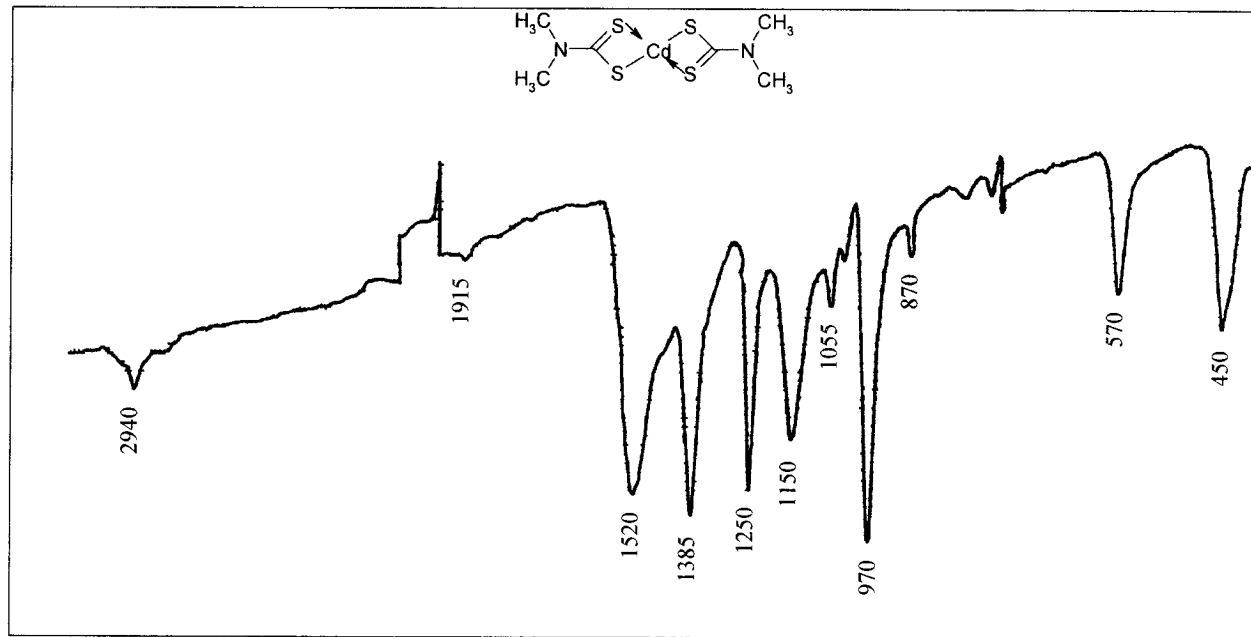


Рис. Г.15. Біс (N,N-диметилдитіокарбаміно) кадмію (II)

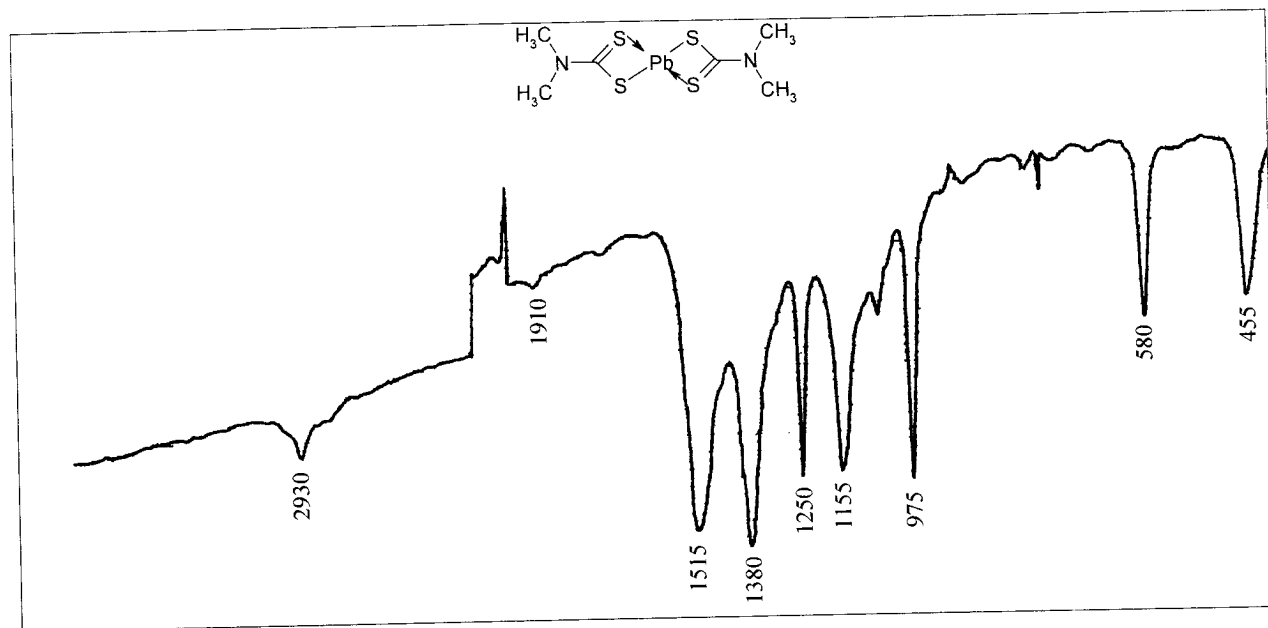


Рис. Г.16. Біс (N,N-диметилдитіокарбамінато) свинцю (II)

Наукове видання

**Безвозюк Ірина Іванівна
Петрук Василь Григорович
Ранський Анатолій Петрович**

**РЕАГЕНТНА ПЕРЕРОБКА ТА РАЦІОНАЛЬНЕ
ВИКОРИСТАННЯ ЕКОЛОГІЧНО НЕБЕЗПЕЧНИХ
СІРКОВМІСНИХ ПЕСТИЦИДНИХ ПРЕПАРАТІВ**

Монографія

Редактор С. Могила

Оригінал-макет підготовлено І. Безвозюк

Підписано до друку 15.12.2010 р.
Формат 29,7×42¼ Папір офсетний.
Гарнітура Times New Roman.
Друк різнографічний. Ум. друк. арк. 10,39
Наклад 100 прим. Зам № 2010-193

Вінницький національний технічний університет,
КІВЦ ВНТУ,

21021, м. Вінниця, Хмельницьке шосе, 95,
ВНТУ, ГНК, к. 114.

Тел. (0432) 59-85-32

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи
серія ДК № 3516 від 01.07.2009 р.

Віддруковано у Вінницькому національному технічному університеті,
в комп'ютерному інформаційно-видавничому центрі,

21021, м. Вінниця, Хмельницьке шосе, 95,
ВНТУ, ГНК, к. 114.

Тел. (0432) 59-81-59

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи
серія ДК № 3516 від 01.07.2009 р.