

УДК 541.49

А.В. Пухлий; В.А. Пухлий, проф., д-р техн. наук, академик Крымской АН

Севастопольский национальный технический университет

Студгородок, г.Севастополь, Украина, 99053

E-mail: pu161@sevcom.net

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОТЕРМ АДсорбЦИИ КАРБОФУРАНА И ТАЧИГАРЭНА НА АКТИВИРОВАННОМ УГЛЕ

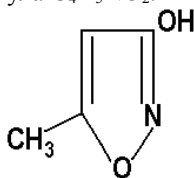
При очистке от ядов вентиляционных выбросов возникают задачи определения изотерм адсорбции используемых адсорбентов. Определены изотермы адсорбции карбофурана и тачигарэна на активированном угле. Карбофуран и тачигарэн широко используется при протравливании семян сахарной свеклы, кукурузы и др.

Изотермы адсорбции определяются при комнатной температуре, атмосферном давлении и приводятся к стандартным условиям: $T=20^{\circ}\text{C}$, давление 101,3 кПа [1]. В динамическом варианте 1 г угля помещают в стеклянную гофрированную трубку длиной 70 мм с внутренним диаметром 12 мм. Трубку на выходе закрывают обезжиренной ватой. По две таких трубки последовательно подсоединяют к склянкам Дрекселя. Свободный конец склянки закрывают заглушкой. Источником карбофурана и тачигарэна служит тонкий слой кристаллов, нанесенный на помещенной в стеклянную трубку длиной 150 мм с внутренним диаметром 20 мм слой стекловаты, которая подсоединяется к входному участку сорбционных трубок. Препараты наносятся в виде 10%-го раствора в диэтиловом эфире (1 мл) и растворитель склянки оставляют на 1, 2, 5 суток. Затем через них аспирируют воздух со скоростью 0,25 л в минуту. Препараты извлекаются из угля экстракцией соответствующим растворителем, и определяется содержание методом тонкослойной хроматографии по официально утвержденным методикам [2-4].

Кривая адсорбции строится по уравнению Фрейндлиха: $A = \alpha \cdot C^{\beta}$, где A – количество вещества, адсорбированное 1 г адсорбента, мкг/л или Ммоль/л; C – равновесная концентрация, мкг/л или Ммоль/л; α , β – коэффициенты.

Действующее вещество тачигарэна: 3-гидроокси-5-метилизоксазол – кристаллическое вещество с температурой плавления $86-87^{\circ}\text{C}$.

Эмпирическая формула $\text{C}_4\text{H}_5\text{NO}_2$.



М.М. 99,08.

Предельно допустимая концентрация тачигарэна в воздухе рабочей зоны $1,0 \text{ мг/м}^3$, давления пара при $T=25^\circ\text{C}$; $P=1 \times 10^{-3} \text{ мм рт.ст.}$

Готовятся 9 склянок Дрекслея. Для установления динамического равновесия склянки (по 3 штуки) выдерживают при комнатной температуре и давлении $T=20^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ и $P=760 \pm 15 \text{ мм рт.ст.}$ в течение 1, 2, 5 суток. Затем через склянку Дрекслея продувается воздух со скоростью $0,25 \text{ л в минуту}$ в течение 4-40 мин. с помощью микрокомпрессора или аспиратора, после чего адсорбционные трубки отсоединяют, входное отверстие закрывают кусочком чистой ваты, трубочку переворачивают и вымывают тачигарэн в направлении, противоположном направлению аспирации воздуха при отборе, $10...12 \text{ мл}$ диэтилового эфира или ацетона, порциями по $2-3 \text{ мл}$. Объединенный экстракт упаривают до объема $0,5...1,0 \text{ мл}$ и определяют содержание тачигарэна методом тонкослойной хроматографии [4].

Приготовление стандартного раствора тачигарэна: из 70%-го смачивающего порошка готовят 1%-ный по действующему веществу раствор в этаноле ($1,43 \text{ г}$ тачигарэна растворяют в 100 мл этанола). Из приготовленного раствора готовят рабочие растворы разбавлением в 10 и 100 раз.

Остаток после упаривания эфирного экстракта количественно наносят на хроматографическую пластинку с тонким слоем силикагеля («Силуфол»). На эту же пластинку наносят $2, 5$ и 10 мкг тачигарэна и проводят хроматографирование в системе растворителей бензол-уксусная кислота (4:1) в хроматографической камере, насыщенной в течение 2-х часов парами подвижных растворителей. Для насыщения стенки камеры обкладываются фильтровальной бумагой, которая пропитывается смесью подвижных растворителей. После окончания хроматографирования пластину извлекают из камеры и сушат на воздухе в вытяжном шкафу. Для обнаружения тачигарэна пластинку обрабатывают бромфеноловым раствором. Для этого в мерную колбу на 100 мл помещают $0,05 \text{ г}$ бромфенолового синего, 10 мл ацетона и доводят до метки $0,5\%$ -ным вводно-ацетоновым раствором азотнокислого серебра ($0,5 \text{ азотнокислого серебра}$ в смеси 24 мл ацетона и $76 \text{ дистиллированной воды}$).

Тачигарэн обнаруживается в виде светло-желтых пятен на синем фоне величиной $R_f=0,88 \pm 0,01$. Минимально детектируемое количество на хроматограммах $2...3 \text{ мкг}$.

Оценка содержания тачигарэна в пробе проводится путем визуального размера и интенсивности пятен стандартов с пятнами пробы.

Среднее значение определения $89,0\%$ размах варьирования $\pm 10\%$, относительное стандартное отклонение $\pm 5,6\%$.

На рисунке 1 показана изотерма адсорбции.

Действующее вещество карбофурана: 2,3-дигидро-2,2-диметил-7-бензфуранил-1-метилкарбамат – белое кристаллическое вещество с температурой плавления $T=150...152^\circ\text{C}$.

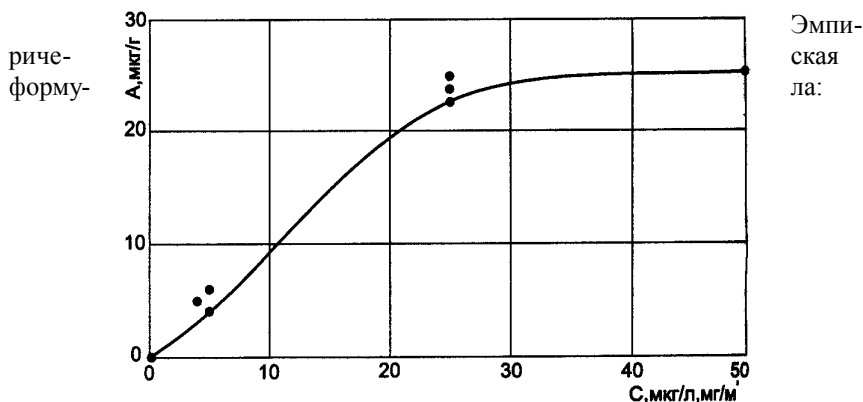
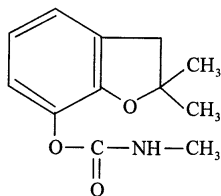
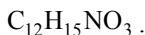


Рисунок 1 – Изотерма адсорбции тачигарэна на активированном угле марки АГ-3



М.М. 221,3.

Предельно допустимая концентрация карбофурана в воздухе рабочей зоны составляет $0,05 \text{ мг/м}^3$.

Упругость пара $P = 2,10^{-5} \text{ мм рт. ст.}$ [3].

Готовят 9 склянок Дрекслея: для установления динамического равновесия склянки (по 3 штуки) выдерживают при комнатной температуре и атмосферном давлении $T = 20^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ и $P = 760 \pm 5 \text{ мм рт.ст.}$ в течение 1, 1,5 суток. Затем через склянку Дрекслея продувают воздух со скоростью 0,25 л минуту в течение 4...40 мин с помощью микрокомпрессора или аспиратора, после чего адсорбционные трубки отсоединяют, входное отверстие закрывают кусочком чистой ваты, трубочку переворачивают и вымывают карбофуран в направлении противоположном направлению аспирации воздуха при отборе 10...12 мл диэтилового эфира или ацетона, порциями по 2...3 мл. Объединенный экстракт упаривают до объема 0,5...1,0 мл и определяют содержание карбофурана методом тонкослойной хроматографии [2,3].

Стандартный раствор карбофурана в диэтиловом эфире: 1%-ный раствор (99,9% препарат). Из приготовленного раствора готовят рабочие растворы разбавлением в 10 и 100 раз.

Остаток после упаривания эфирного экстракта количественно наносят на хроматографическую пластинку с тонким слоем силикагеля (пластинки «Силуфол»). Справа наносят от 0,5 до 20 мкг. Пластинку размещают в хроматографическую камеру, куда предварительно за 3...5 минут наливают подвижный растворитель бензол-этилицетат (13:7). После окончания процесса хроматографирования пластинку извлекают из камеры и сушат на воздухе в вытяжном шкафу. Для обнаружения карбофурана пластинку опрыскивают 15%-ным раствором едкого калия в спиртово-водном растворе (15 г едкого калия растворяют в смеси 60 мл этанола и 40 мл воды) и через 2-3 минуты – реактивом 0,02%-ный раствор II-нитроанилина в 0,1 соляной кислоты и 0,5%-ный раствор азотокислого натрия в соотношении 10:1. Карбофуран обнаруживается в виде сиреневого цвета на светлом фоне с величиной $R_f=0,63$. Диапазон измеряемых концентраций составляет 0,025-1,0 мг/м³. Граница суммарной погрешности измерения составляет $\pm 13...16\%$.

На рисунке 2 изображена изотерма адсорбции.

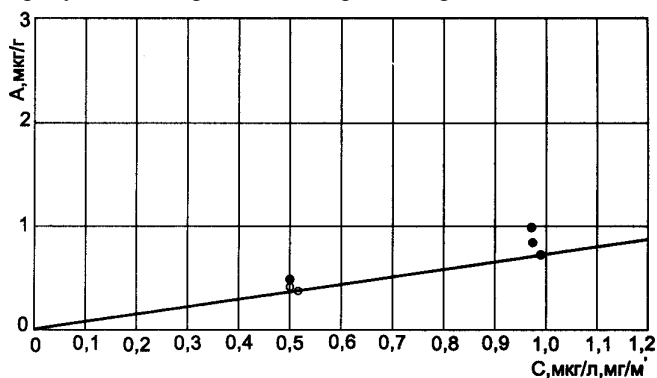


Рисунок 2 – Изотерма адсорбции карбофурана на активированном угле марки АГ-3

Выводы. По экспериментальным данным рассчитаны коэффициенты уравнений Фрейндлиха: $A = \alpha_1 \cdot C^{\beta_1}$. Для тачигарэна: $\alpha = 5$; $\beta = 1,0$. Уравнение Фрейндлиха для тачигарэна имеет вид: $A = 5C$. Для карбофурана: $\alpha = 0,039$; $\beta = 1,35$.

Уравнение Фрейндлиха для карбофурана имеет вид: $A = 0,039C^{1,39}$.

Полученные данные могут использоваться при сорбционном концентрировании на угле марки АГ-3 следов тачигарэна и карбофурана в воздухе рабочей зоны.

Библиографический список

1. Общие требования к методикам измерения концентраций вредных веществ в воздухе рабочей зоны: Ч. 15: Метод. указания по определению макроколичеств

пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде. — М.: Агропромиздат, 1985. — 273 с.

2. Временные методические указания по определению фурадана в растениях, почве и воде методом тонкослойной хроматографии: Ч. 12: Метод. указания № 2369-81. — М.: Агропромиздат, 1982. — 175 с.

3. Методические указания по хроматографическому измерению концентраций карбофурана в воздухе рабочей зоны: Ч. 14: Метод. указания № 2870-83. — М.: Агропромиздат, 1985. — 100 с.

4. Временные методические указания по определению остаточных количеств тачигарэна в почве тонкослойной хроматографией: Ч. 15: Метод. указания по определению микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде. — М.: Агропромиздат, 1984. — 205 с.

Поступила в редакцию 31.10.2002 г.