

УДК 615.1: 66.06: 504.5

DOI: 10.15587/1729-4061.2019.168391

Розроблення деконтамінаційної системи для знищення N-фосфонометилгліцину

В. І. Бессарабов, В. Ю. Василенко, Л. М. Вахітова, Г. І. Кузьміна,
Н. П. Здерко, В. П. Плаван, Г. В. Загорій

Досліджено вплив активаторів на розкладання N-фосфонометилгліцину під дією пероксиду водню та гідроксиду калію. Як системи деконтамінації було вивчено суміші гідроксиду калію, пероксиду водню, борної кислоти, цетилпіридиній хлориду та борату моноетаноламіну. Показано, що борна кислота є ефективним активатором пероксиду водню як α -нуклеофілу в міцелярній системі деконтамінації N-фосфонометилгліцину.

Встановлено, що N-фосфонометилгліцин не вступає в реакції розщеплення при високих значеннях рН без участі активуючих агентів. При рН 13 очікуваний полуперіод розпаду субстрату за нуклеофільним механізмом становить біля 3 годин.

Показано, що при деконтамінації N-фосфонометилгліцину в системі луг, пероксид водню, цетилпіридиній хлорид, борна кислота створюються сприятливі умови для нуклеофільної атаки на фосфорорганічну сполуку за рахунок утворення міцел та активації механізму утворення пероксид-іонів. У вказаній системі константа швидкості реакції другого порядку у 2 рази вища ніж у неактивованій системі.

Встановлено, що борат моноетаноламіну не виявляє суттєвого активуючого впливу на міцелярний нуклеофільний каталіз при деструкції N-фосфонометилгліцину.

Визначено оптимальні умови деконтамінації N-фосфонометилгліцину в міцелярній системі знезараження: концентрації цетилпіридинію хлориду – 0,25 моль/л та борної кислоти – 0,15 моль/л. Доведено, що важливою умовою є оптимальний рН системи, який повинен знаходитись у проміжку від 10,5 до 11,5.

Зроблено висновок, що дослідження деконтамінації N-фосфонометилгліцину в умовах м'якого міцелярного каталізу має теоретичне та вагоме прикладне значення, обумовлене мінімізацією ризиків, пов'язаних з виробництвом, використанням та утилізацією фосфорорганічних сполук

Ключові слова: деконтамінаційна система, пероксид водню, N-фосфонометилгліцин, пероксоборат, дезактивація, фосфорорганічні сполуки

1. Вступ

Світова спільнота, починаючи з кінця 90-х років, приділяє значну увагу виведенню з обігу пестицидів, що визнані FAO застарілими. Таким чином, на території ЄС майже повністю припинено використання хлорорганічних пестицидів, але залишається проблемою широке використання фосфорорганічних сполук (ФОС). В Україні є розповсюдженими та активно використовуються за-

соби захисту рослин на основі диметоату, гліфосату, хлорпірифосу, піриміфосметилу (актелік) та інші [1].

Пестициди на основі ФОС можуть потрапляти до організму багатьма шляхами, включаючи інгаляційний, абсорбцію на шкірі, проковтування. Саме тому ФОС є однією з найпоширеніших причин отруєнь, що виникають як наслідок використання у сільському господарстві, шляхом випадкового чи направленого впливу. Ці сполуки мають значний токсичний вплив як на рослини та комах, так і на теплокровних тварин та людей [2].

Найуживанішим препаратом гербіцидної дії залишається N-фосфометилгліцин (гліфосат). До недавнього часу, цей пестицид вважався одним із найбезпечніших активних інгредієнтів агрохімічної промисловості, але дослідження останніх 10 років підтверджують факт його безпосереднього впливу на розвиток ембріону та плоду (розлади аутичного спектру), а також безпосередньо пов'язують хронічне отруєння гліфосатом із підвищеним ризиком захворюваності на лімфогемопоетичні онкологічні захворювання [3].

Саме тому одним з пріоритетних завдань хімічної галузі України та ЄС загалом є пошук систем деконтамінації ФОС та ліквідації наслідків їх дії.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

З часу виведення N-фосфометилгліцину на агрохімічний ринок у 1974 році частота його використання зросла більше ніж у 100 разів [4]. У 2015 році Міжнародна агенція з вивчення раку зробила висновок, що N-фосфометилгліцин слід розглядати як можливий канцерогенний агент. У своїй заяві агенція керувалася власними дослідженнями статистичних даних та даних досліджень *in vitro* [5, 6]. Але за висновками статистичного звіту WHO і FAO за 2016 рік прямий зв'язок використання N-фосфометилгліцину та підвищеним ризиком онкологічних захворювань відсутній [7]. Тим не менш, в березні 2016 року були опубліковані результати досліджень, які підтверджують підвищений ризик захворювань лімфогемопоетичними видами раку у людей, що безпосередньо контактували з N-фосфометилгліцином та його солями. Відповідно до класифікації ЄСНА, N-фосфометилгліцин має токсичний вплив на слизові оболонки організму та є шкідливим для водної флори і фауни [8].

Слід зазначити, що більшість досліджень фінансувались організаціями, сфера діяльності яких безпосередньо пов'язана із агрохімічним сектором світового хімічного ринку.

Через неоднозначність висновків світових організацій Єврокомісія винесла рішення про початок досліджень проблеми, пов'язаної з використанням N-фосфометилгліцину. Була також ініційована заборона використання цього пестициду, що має вступити в силу з 2020 року. Але в 2017 році було прийнято рішення продовжити дозвіл на використання N-фосфометилгліцину терміном на 5 років. В зв'язку з чим постає проблема з подальшою можливістю використання препаратів на основі N-фосфометилгліцину [9].

Найпростішим рішенням проблеми зменшення шкідливого впливу ФОС є розробка ефективних методів деконтамінації залишків таких сполук.

Ефективним методом руйнування ФОС є лужний гідроліз в присутності металів та алкоголіз моноетаноламіном. Загальними недоліками таких схем дезактивації ФОС є високе корозійне навантаження на технологічне обладнання деконтамінації та токсичність продуктів розпаду. Крім того, луги, що використовуються в промисловій технології для знешкодження токсичних речовин, мають низьку хімічну активність відносно кислот фосфору [10, 11]. Наслідком цього є відносно невисокі значення констант швидкості руйнування токсичних ФОС.

Збільшити швидкість розкладання ФОС можна шляхом застосування α -нуклеофілів [12], типовим представником яких є пероксид-аніон (HO_2^-) [13] та пероксоаніони [14]. Крім високої реакційної здатності пероксид водню H_2O_2 , забезпечує універсальну дію за нуклеофільним та окислювальним механізми, а також задовольняє всі вимоги охорони навколишнього середовища [15].

Відповідно до існуючих досліджень перекис водню не виявляє значних окиснюючих властивостей. Задля його активації в реакційне середовище вводять борати [16], карбонати і т. д., які активують перекис водню утворюючи пероксикислоти, що мають високу реакційну здатність [17].

Серед активуючих сполук найперспективнішими є гідрокарбонати та борна кислота [18]. У випадку з гідрокарбонатами утворюється пероксомонокарбонат-аніон (HCO_4^-), що виявляє значну активуючу здатність у слабо лужних розчинах. При використанні, у якості активатора, борної кислоти утворюються декілька активуючих сполук, кожна з яких, в свою чергу збільшує швидкість інактивації контамінованого розчину [1]. Однак вплив гідрокарбонатів та борної кислоти на швидкість розкладання N-фосфометилгліцину в лужному розчині пероксиду водню до сьогодні не вивчено.

Для зниження негативного впливу на робочі поверхні, зниження токсичності відходів та зменшення кількості промивних вод, особливо на агрохімічних виробництвах, має сенс дослідження використання борату моноетаноламіну. Ця сполука, теоретично, має вищу реакційну здатність ніж моноетаноламін та борна кислота, а також, відповідно до патентних даних, має значні антикорозійні властивості [19].

Таким чином, дослідження деконтамінації N-фосфометилгліцину в умовах м'якого міцелярного каталізу має теоретичне та вагоме прикладне значення, обумовлене мінімізацією ризиків, пов'язаних з виробництвом, використанням та утилізацією ФОС.

3. Мета та задачі дослідження

Метою даного дослідження є вивчення впливу активаторів на розкладання N-фосфометилгліцину під дією пероксиду водню та гідроксиду калію в умовах міцелярного каталізу.

Це дасть можливість закласти науково-обґрунтовану теоретичну базу для розробки складу високоефективних промислових миючих та знезаражуючих засобів для руйнування N-фосфометилгліцину.

Поставлена мета передбачає вирішення наступних завдань:

– дослідити реакційну здатність N-фосфонометилгліцину в реакціях нуклеофільного розщеплення та окиснення за участю пероксиду водню та пероксоаніонів борної кислоти;

– визначити оптимальні умови розкладення N-фосфонометилгліцину в де-контамінаційній системі на основі пероксиду водню.

4. Матеріали та методи дослідження кінетики розкладання метилпарагіона

4. 1. Матеріали та обладнання, використані у експерименті

У роботі використовували N-фосфонометилгліцин 95,3 % (Sichuan leshan tongda agro-chemical technology CO. LTD., КНР), цетилпіридиній хлорид (ЦПХ) (Dishman Pharmaceuticals and Chemicals, Індія), метанол для градієнтної HPLC (Sigma-Aldrich, Inc., Німеччина), луг KOH (Lachema, Чеська Республіка), гідроксикарбонат амонію NH_4HCO_3 та дигідрофосфат калію KH_2PO_4 (ТОВ «Хімлаборреактив», Україна), 1,4-діоксан (Alfa Aesar, Німеччина), борну кислоту $\text{B}(\text{OH})_3$ (Shanghai Yixin Chemical Co., Ltd., КНР) без попереднього очищення. Для приготування розчинів використовували високочисту воду 1 класу.

Пероксид водню («чда») у вигляді 33 % водного розчину попередньо переганяли в вакуумі (5 мм рт.ст.).

Борат моноетаноламіну синтезували за відомою методикою. Для цього 60 г моноетаноламіну нагрівали до $110\text{ }^\circ\text{C}$ після чого додавали 61 г борної кислоти. Реакцію конденсації проводили при $160\text{ }^\circ\text{C}$ до моменту утворення осаду та випаровування води.

Для приготування мобільної фази 0,8437 г дигідрофосфату калію вносили у мірну колбу об'ємом 1000 см^3 та розчиняли у 500 см^3 деіонізованої води. Розчин ретельно перемішували та додавали 40 см^3 градієнтного метанолу. Після чого доводили об'єм до мітки водою. рН розчину 2,1 досягали додаванням ортофосфорної кислоти.

Розкладання H_2O_2 в лужному середовищі не спостерігається протягом 5 годин, що достатньо для проведення досліджень в межах однієї серії [17].

На стадії підготовки кінетичного дослідження використовували таке обладнання: рН-метр «рН-150 МИ» (ТОВ «Вимірювальна техніка», РФ); скануючий УФ-спектрофотометр «OPTIZEN POP» (Mecasys, Південна Корея); лабораторну установку водопідготовки RO-4 (Werner, Німеччина); установку для отримання високочистої води 1 класу Sartorius Stedim biotech Arium H_2O pro DI-T (Sartorius, Німеччина); аналітичні ваги AccuLab ALC 110.4 (Sartorius, Німеччина); водяний термостат Brookfield TC-200 з системою охолодження Brookfield TC-350 (Brookfield, Сполучені Штати Америки). Крім того, використовували наступні допоміжні матеріали:

- кювети з кварцевого скла з товщиною оптичного шару 1 см;
- одноканальні автоматичні дозатори 5–50 мкл, 20–200 мкл;
- одноразові гумові рукавички;
- воду 1 та 3 класу;
- таймер.

4. 2. Системи деконтамінації N-фосфонометилгліцину

Під час дослідження методів дезактивації N-фосфонометилгліцину у рамках даного дослідження як базові використовували вже відомі методики [1, 15, 16]. Деконтамінацію N-фосфонометилгліцину здійснювали за рахунок створення умов для лужного пергідролізу при введенні в систему пероксид-аніонів, в якості α -нуклеофілу, та активаторів нуклеофільного заміщення, а також, утворення міцелярних систем з використанням ПАР.

Пероксид-аніон в систему вводили у вигляді пероксиду водню (H_2O_2).

Пероксид водню являє собою «м'який» нуклеофіл з точки зору екологічної безпеки та корозійної активності щодо легованих сталей, використовуваних в хімічній промисловості.

Для утворення міцелярних умов у якості добавки-детергента, в систему включали цетилпіридиній хлорид. В системах для деконтамінації ФОС ЦПХ має дві суттєві переваги: по-перше, катіоногенний ПАР створює необхідні умови для нуклеофільної атаки на електрофільні центри ФОС, а, по-друге, ЦПХ – один з найбезпечніших міцелоутворюючих агентів, що дозволяє застосовувати його у всіх без винятку сферах хімічної промисловості.

При теоретичному моделюванні серій для дослідження було використано твердження про два напрямки перебігу хімічної деструкції ФОС: пергідроліз за участю HO_2^- -аніону та лужний гідроліз за рахунок OH^- -аніону [15].

4. 3. Методика дослідження кінетики деградації N-фосфонометилгліцину

Контроль за розчепленням N-фосфонометилгліцину проводили у відповідності з валідованою методикою СІРАС *284/ТС/(М)/, на рідинному хроматографі LC-2030C 3D (Shimadzu, Японія) з PDA-детектором та використанням програмного забезпечення LabSolutions.

У ході аналізу використовували аналітичну колонку Zorbax[®] 5 μ m SB-CN 80 Å, LC Column 250 * 4.6 mm.

Умови проведення хроматографічного аналізу:

- мобільна фаза: фосфатний буферний розчин:метанол =96:4 (об/об);
- швидкість потоку: 2 cm^3 /хв;
- у ході аналізу розчинник не використовувався через відсутність необхідності додаткової екстракції;
- температура термостату колонки: 40 °C;
- температура термостату інжектора: 20 °C;
- об'єм інжекції 50 мкл;
- довжина хвилі детектування: PDA, $\lambda=195$ нм;
- час утримування N-фосфонометилгліцину: $5,5 \pm 0,5$ хв;
- час хроматографування: 10 хв.

Приготування стандартного розчину (розчину порівняння):

У дві мірні колби місткістю 25,0 cm^3 вносили 50 мг N-фосфонометилгліцину і додавали 15 cm^3 розчинника. Колби поміщали в ультразвукову ванну і обробляли ультразвуком протягом 2–3 хвилин. Потім колби ви-

даляли з ванни, витримували 5–10 хвилин при кімнатній температурі, доводили об'єм розчинником для розведення до мітки.

Придатність хроматографічної системи:

RSD для 5 послідовних інжекцій стандартного розчину не повинно перевищувати 1,5 %. Число теоретичних тарілок для піку N-фосфонометилгліцину на хроматограмі стандартного розчину не менше 2500.

4. 4. Методика дослідження впливу концентрації цетилпіридинію хлориду на швидкість розкладення N-фосфонометилгліцину

Для визначення оптимальної концентрації ЦПХ відповідну наважку речовини вносили в хімічний стакан та додавали перекис водню (із розрахунку 0,2 моль/л; $0,9750 \pm 0,0010$ г) та 50 см^3 робочого розчину. рН розчину доводили до значення 10,5 ($[\text{OH}^-] = 0,3$ ммоль/л).

Кінетику розкладення N-фосфонометилгліцину досліджували за методикою, яку викладено в п. 4.3.

4. 5. Методика дослідження впливу концентрації борної кислоти на швидкість розкладання N-фосфонометилгліцину

Проби системи $\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}_2/\text{ЦПХ}/\text{B}(\text{OH})_3$, готували наступним чином: відповідну наважку $\text{B}(\text{OH})_3$ вносили в хімічний стакан та додавали ЦПХ ($0,4475 \pm 0,0010$ г), перекис водню ($0,9750 \pm 0,0010$ г) та 50 см^3 робочого розчину. рН розчину доводили до значення 10,5 ($[\text{OH}^-] = 0,3$ ммоль/л).

Кінетику розкладення N-фосфонометилгліцину досліджували за методикою, яку викладено в п. 4.3.

5. Результати дослідження нуклеофільного розкладання N-фосфонометилгліцину

5. 1. Лужний гідроліз N-фосфонометилгліцину

Дослідження розкладання N-фосфонометилгліцину проводили в діапазоні $[\text{OH}^-]$ від 0,001 до 100,0 ммоль/л (рН=8,0–13,0). Відповідний рівень концентрації гідроксильних іонів забезпечували додаванням до робочого розчину концентрованого розчину КОН.

Зміна концентрації (за площею піку) N-фосфонометилгліцину контролювалась методом вискоефективної рідинної хроматографії шляхом трикратного аналізу проб з проміжками у часі по 60 хв (табл. 1).

Значення стандартного відхилення у ході аналізу не перевищує 0,39 % (табл. 1), що у відповідності до даного методу говорить про відсутність процесу лужного гідролізу N-фосфонометилгліцину в дослідженому інтервалі рН розчинів 8–13.

Таблиця 1

Залежність концентрації N-фосфонометилгліцину від концентрації гідроксильних іонів та часу реакції

[OH ⁻], ммоль/л	Час аналізу проби, с			Стандартне відхилення, %
	3600	7200	86400	
	Площа піку (S), у.о.			
0,001	660805	660124	660435	0,09
0,003	662679	662139	662598	0,12
0,01	660585	661266	661037	0,08
0,03	671112	671578	671953	0,25
0,1	666494	661292	665888	0,39
0,3	660802	661919	661551	0,21
1	771730	768523	769197	0,35
3	767636	767716	767644	0,03
10	735898	739943	736890	0,31
30	768123	768523	768413	0,14
100	767603	767716	767711	0,01

5. 2. Пергідроліз N-фосфонометилгліцину за участі гідроксиду калію та пероксиду водню у якості α -нуклеофілу

Для визначення оптимального рівня концентрації гідроксильних іонів при розщепленні N-фосфонометилгліцину було проаналізовано серію проб робочого розчину із концентрацією перекису водню 0,2 М у діапазоні [OH⁻] = 0,001–100 ммоль/л, що відповідає значенням рН 8–13.

Площа піку контрольного розчину, тобто площа піку на початку реакції становила 735793 у.о. Мінімальна площа піку, тобто площа піку після завершення реакції, становила 215722 у.о.

На основі отриманих даних визначено спостережувані константи швидкостей реакції першого порядку (k_i , с⁻¹), розраховані за формулою (1):

$$k_i = \frac{1}{t} \times \ln \frac{S_\infty - S_0}{S_\infty - S_t}, \quad (1)$$

де t – час реакції, с; S_∞ – площа піку N-фосфонометилгліцину після завершення реакції, у. о.; S_t – площа піку N-фосфонометилгліцину в певний момент часу, у.о.; S_0 – площа піку N-фосфонометилгліцину на початку реакції, у.о.

Відповідно до отриманих даних залежність константи швидкості реакції k_i від рН середовища має екстремальний характер: в діапазоні [OH⁻] від 0,001 до 0,1 ммоль/л (рН 8–10) зростає, досягає максимальних значень у проміжку [OH⁻]=0,3–3,0 ммоль/л (рН 10,5–11,5), після чого стрімко зменшується (рис. 1).

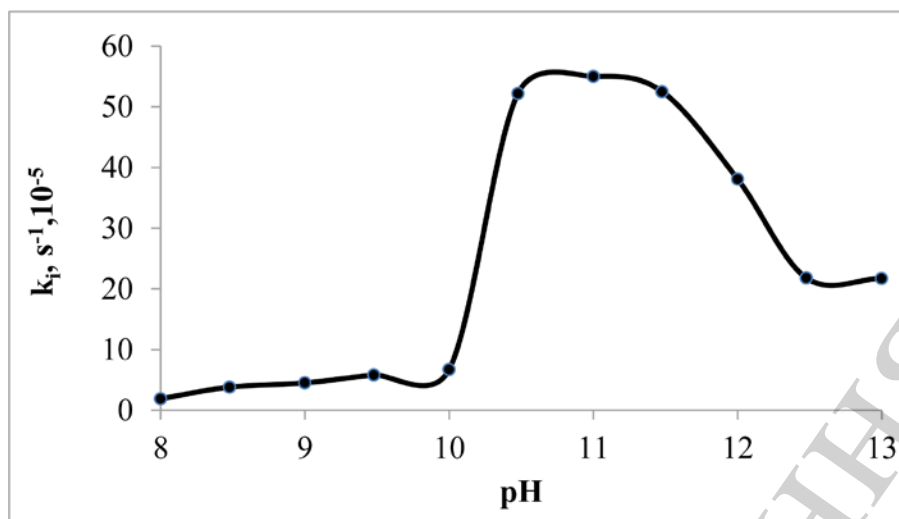


Рис. 1. Залежність константи швидкості реакції першого порядку k_i від рН у системі $\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2$

В системі $\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2$ найбільш вірогідними механізмами розкладення N-фосфометилгліцину є нуклеофільний пергідроліз HOO^- аніоном та окислення пероксидом водню H_2O_2 . У цьому випадку рівняння для спостережуваної константи швидкості k_i має вираз:

$$k_i = k_{\text{HOO}^-}^2 \times [\text{HOO}^-] + k_{\text{H}_2\text{O}_2}^2 \times [\text{H}_2\text{O}_2]_e, \quad (2)$$

де $k_{\text{HOO}^-}^2$ та $k_{\text{H}_2\text{O}_2}^2$ – константи швидкості реакцій другого порядку нуклеофільного заміщення та окислення відповідно; $[\text{HOO}^-]$ та $[\text{H}_2\text{O}_2]_e$ – концентрації пероксид аніону та пероксиду водню при заданому значенні рН.

В табл. 2 наведено дані для розрахунку $k_{\text{HOO}^-}^2$ та $k_{\text{H}_2\text{O}_2}^2$ за рівнянням (2).

Таблиця 2

Кінетичні результати розкладання N-фосфометилгліцину у системі $\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2$

$[\text{OH}^-]$, ммоль/л	$k_i \times 10^4$, с ⁻¹	$[\text{HOO}^-] \times 10^2$, моль/л	$[\text{H}_2\text{O}_2]_e$, моль/л	$k_i / [\text{H}_2\text{O}_2]_e \times 10^4$, моль/л
0,001	0,35	0,005	0,2000	1,75
0,003	0,52	0,015	0,1999	2,60
0,01	0,53	0,050	0,1995	2,65
0,03	0,59	0,149	0,1985	2,97
0,1	0,80	0,488	0,1951	4,10
0,3	4,90	1,395	0,1861	26,3
1	4,91	4,00	0,1600	30,7

Результати лінеаризація кінетичних даних розкладання N-фосфометилгліцину в координатах $k_i / [\text{H}_2\text{O}_2]_e - [\text{HOO}^-] / [\text{H}_2\text{O}_2]_e$ для систе-

ми $\text{OH}^- / \text{H}_2\text{O}_2$ представлено на рис. 2. Розрахунок в рамках лінійної регресії дозволяє визначити значення $k_{\text{HOO}^-}^2 = 2,0 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ та $k_{\text{H}_2\text{O}_2}^2 = 1,25 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ з задовільним коефіцієнтом кореляції $R=0,960$.

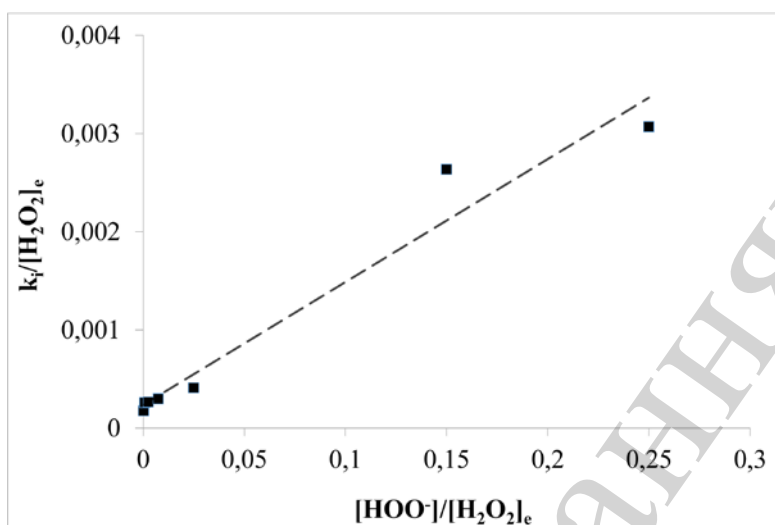


Рис. 2. Лінеаризація кінетичних даних розкладання N-фосфонометилгліцину в координатах $k_i/[\text{H}_2\text{O}_2]_e - [\text{HOO}^-]/[\text{H}_2\text{O}_2]_e$ для системи $\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}_2$

Для визначення оптимальної концентрації пероксиду водню як α -нуклеофілу для системи деконтамінації N-фосфонометилгліцину було проведено дослідження залежності константи швидкості реакції другого порядку $k_{\text{HOO}^-}^2$ від концентрації $[\text{H}_2\text{O}_2]$ при $\text{pH}=10,5$ ($[\text{OH}^-]=0,3 \text{ ммоль/л}$). Результати представлено на рис. 3.

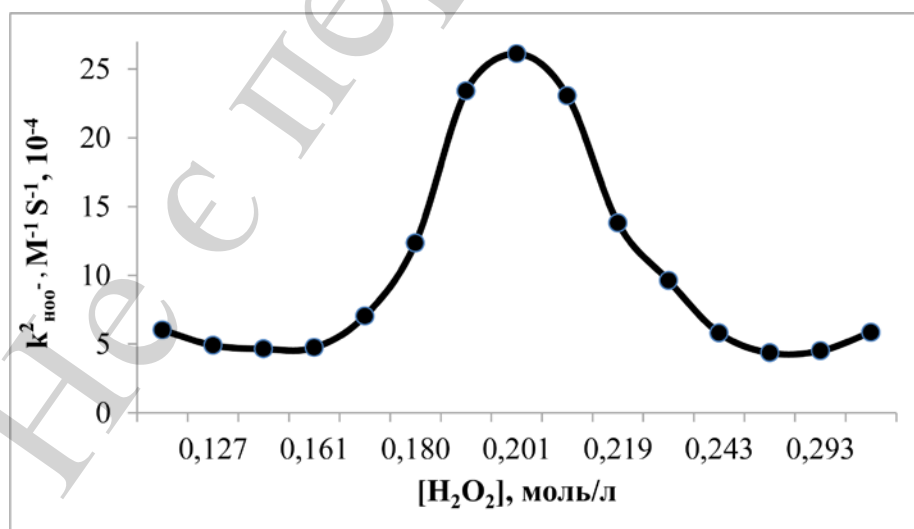


Рис. 3. Залежність константи швидкості реакції другого порядку $k_{\text{HOO}^-}^2$ від $[\text{H}_2\text{O}_2]$ у пробах системи $\text{OH}^- / \text{H}_2\text{O}_2$

На основі отриманих даних можна стверджувати, що за $[\text{OH}^-]=0,3$ ммоль/л, тобто за $\text{pH}=10,5$ оптимальна концентрація перекису водню для систем деконтамінації N-фосфонометилгліцину становить 0,2 моль/л.

5. 3. Вплив концентрації цетилпіридинію хлориду на швидкість розкладення N-фосфонометилгліцину

Згідно з методикою, викладеною у п. 4.4, pH розчину доводили до значення 10,5 ($[\text{OH}^-]=0,3$ ммоль/л).

Відомо, що при pH 10,5 лише 7 % вихідного пероксиду водню знаходиться в аніонній формі HO_2^- (pK_a для H_2O_2 дорівнює 11,5). Тому в подальшому в розрахунках процес пергідролізу не враховується. На основі отриманих кінетичних даних по впливу концентрації цетилпіридинію хлориду на швидкість розкладення N-фосфонометилгліцину розраховано константи швидкості реакції другого порядку $k_{\text{H}_2\text{O}_2}^2$ за формулою (3):

$$k_{\text{H}_2\text{O}_2}^2 = k_i / [\text{H}_2\text{O}_2]. \quad (3)$$

Залежність константи швидкості реакції другого порядку $k_{\text{H}_2\text{O}_2}^2$ від концентрації [ЦПХ] в системі $\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}_2/\text{ЦПХ}$ представлено на рис. 4.

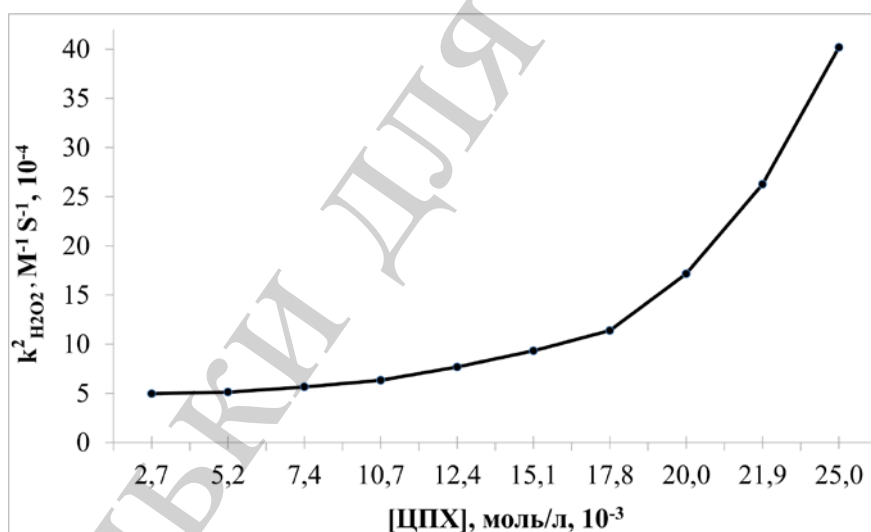


Рис. 4. Залежність константи швидкості реакції другого порядку $k_{\text{H}_2\text{O}_2}^2$ від концентрації ЦПХ в системі $\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}_2/\text{ЦПХ}$

На відміну від даних, отриманих у попередніх дослідженнях кінетики розкладання метилпаратіону в аналогічній системі [1], залежність константи швидкості реакції другого порядку $k_{\text{H}_2\text{O}_2}^2$ від концентрації ЦПХ в системі $\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}_2/\text{ЦПХ}$ не носить екстремальний характер. Це може бути пов'язано з особливостями хімічної структури досліджених фосфорорганічних субстратів.

5. 4. Вплив борної кислоти на швидкість розкладання N-фосфометилгліцину

Шляхом попереднього аналізу робочого розчину визначено площу піку N-фосфометилгліцину до початку реакції 589531 у. о. Площа піку N-фосфометилгліцину після завершення реакції становила 160736 у. о.

Дослідним шляхом встановлено, що реакція розкладання N-фосфометилгліцину активується не раніше ніж через 1 годину 30 хвилин. У зв'язку з чим початок аналізу проб змістився до 5400 секунд.

За даними кінетичного дослідження, використовуючи формулу (3), визначено константи швидкостей реакції другого порядку $k_{\text{H}_2\text{O}_2}^2$ для системи $\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}_2/\text{ЦПХ}/\text{B}(\text{OH})_3$. Залежність константи швидкості реакції другого порядку від вмісту борної кислоти у системі відображено на рис. 5.

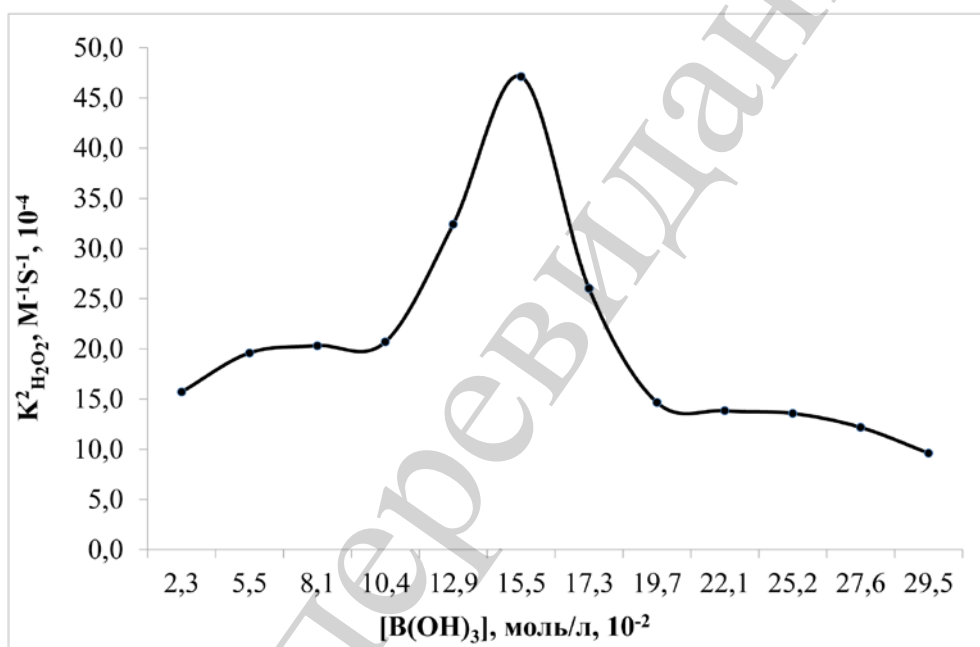


Рис. 5. Залежність константи швидкості реакції другого порядку $k_{\text{H}_2\text{O}_2}^2$ від $[\text{B}(\text{OH})_3]$ в системі $\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}_2/\text{ЦПХ}/\text{B}(\text{OH})_3$

Ця залежність має чітко виражений екстремальний характер (рис. 5). Результати дослідження безпосередньо вказують на концентрацію борної кислоти в системі, при якій константа швидкості другого порядку розкладання N-фосфометилгліцину приймає максимальне значення.

5. 5. Вплив борату моноетаноламіну на швидкість розкладання N-фосфометилгліцину

Для приготування проб системи $\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}_2/\text{ЦПХ}/\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{OB}(\text{OH})_2$ відповідну наважку борату моноетаноламіну вносили в хімічний стакан та додавали ЦПХ ($0,4475 \pm 0,0010$ г), перекис водню ($0,9750 \pm 0,0010$ г) та 50 см^3 робочого розчину. рН розчину доводили до значення 10,5 ($[\text{OH}^-]=0,3$ ммоль/л).

У ході аналізу встановлено площу піку N-фосфометилгліцину до початку реакції, що становить 589531 у. о. Площа піку N-фосфометилгліцину після завершення реакції становила 16082 у. о.

Дослідним шляхом було встановлено, що реакція розкладання N-фосфометилгліцину активується не раніше ніж через 1 годину 30 хвилин, як і у випадку з борною кислотою. У зв'язку з чим початок аналізу проб змістився до 5400 секунд.

За формулами (1) та (2) визначені константи швидкостей реакції першого та другого порядку для серії проб у системи $\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}_2/\text{ЦПХ}/\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{OB}(\text{OH})_3$ (табл. 3).

Таблиця 3

Константи швидкості реакції першого та другого порядку у пробах системи $\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}_2/\text{ЦПХ}/\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{OB}(\text{OH})_3$

Випробуваний розчин	$k_i, \text{c}^{-1}, 10^{-4}$	$V(\text{y. o.})^1$	RSD, % ²	$k_{\text{H}_2\text{O}_2}^2, \text{M}^{-1}\text{c}^{-1}, 10^{-4}$	$V(\text{y. o.})^1$	RSD, % ²
1	0,11	0,00	1,14	5,83	0,07	1,14
2	0,21	0,00	2,08	4,46	0,09	2,08
3	0,20	0,00	1,21	2,53	0,03	1,21
4	0,17	0,00	0,40	1,63	0,01	0,40
5	0,15	0,00	1,77	1,22	0,02	1,77
6	0,14	0,00	2,48	0,94	0,02	2,48
7	0,14	0,00	1,61	0,82	0,01	1,61
8	0,12	0,00	1,40	0,56	0,01	1,40
9	0,11	0,00	2,98	0,48	0,01	2,98
10	0,13	0,00	2,24	0,53	0,01	2,24
11	0,14	0,00	0,95	0,49	0,00	0,95
12	0,17	0,00	2,59	0,56	0,01	2,59

Примітки: ¹ – $V(\text{y. o.})$ – площа піку у хроматограмі; ² – RSD, % – відносне стандартне відхилення визначеної площі піку у хроматограмі

Значення констант швидкості реакції другого порядку $k_{\text{H}_2\text{O}_2}^2$ вказують на негативний вплив вмісту борату моноетаноламіну на швидкість деконтамінації N-фосфометилгліцину. Навіть незначний вміст сполуки на рівні 0,02 моль/л уповільнює реакцію майже у 2 рази (рис. 6).

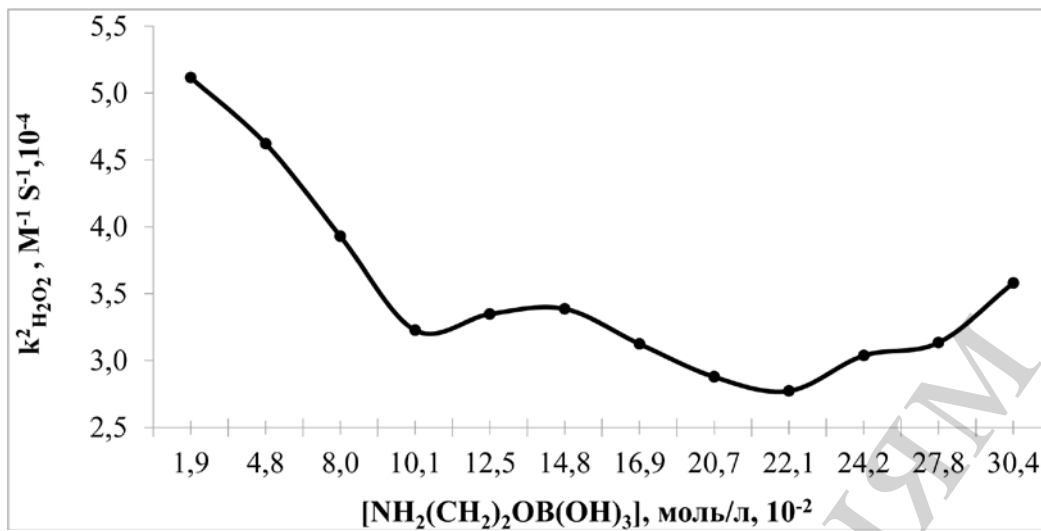


Рис. 6. Залежність константи швидкості реакції другого порядку $k_{H_2O_2}^2$ розкладання N-фосфонометилгліцину від концентрації борату моноетаноламіну

Такий ефект можна пояснити низьким ступенем дисоціації борату моноетаноламіну у розчині і, як наслідок, відсутністю вільних іонів бору, а також моноетаноламін-іону.

6. Обговорення результатів кінетичних досліджень розкладання N-фосфонометилгліцину під дією перексиду водню та гідроксиду калію

Кінетичні дані розкладання N-фосфонометилгліцину в координатах $k_i/[H_2O_2]_e - [HO_2^-]/[HO_2^-]$ для системи OH^- / H_2O_2 після лінеаризації (рис. 2) дозволяють провести порівняння величин констант $k_{HO_2^-}^2$ та $k_{H_2O_2}^2$. Такий аналіз, по-перше, свідчить про превалюючий внесок окислення в загальну швидкість витрати субстрату. А, по-друге, – пояснює характер екстремальної залежності спостережуваної константи k_i від рН середовища, яка представлена на рис. 1. В лужних середовищах (рН > 10,5) пероксид водню трансформується в аніонну форму HO_2^- , яка має вкрай низьку реакційну здатність по відношенню до N-фосфонометилгліцину. При рН 13 очікуваний полуперіод розпаду субстрату за нуклеофільним механізмом становить біля 3 год.

Отримані результати визначають необхідний рівень рН, що забезпечує необхідну швидкість реакції для деконтамінації N-фосфонометилгліцину. Значення рН=10,5 ($[OH^-]=0,3$ ммоль/л) є оптимальним у створенні деконтамінаційної системи для N-фосфонометилгліцину.

Одночасно для цього значення рН оптимальним значенням концентрації перекису водню є 0,2 моль/л, про що свідчить характерний екстремум на кривій залежності константи швидкості реакції другого порядку $k_{HO_2^-}^2$ від $[H_2O_2]$ у пробах системи OH^-/H_2O_2 (рис. 3).

Розглядаючи залежність константи швидкості реакції другого порядку $k_{H_2O_2}^2$ від концентрації ЦПХ в системі $OH^-/H_2O_2/ЦПХ$ (рис. 4) слід зазначити, що раніше показано [1], що максимум швидкості деструкції ФОС (на прикладі

метилпаратіону) спостерігається за концентрації $[ЦПХ]=0,01$ моль/л. Але отримані дані говорять про поступове зростання швидкості реакції розкладання N-фосфонометилгліцину при збільшенні концентрації ЦПХ у системі. При цьому слід відмітити, що на проміжку досліджених концентрацій ЦПХ $0,0027 - 0,0178$ моль/л спостерігається зменшення константи швидкості другого порядку окислення N-фосфонометилгліцину. У відсутності ЦПХ ця величина дорівнює $1,25 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ (за результатами даних рис. 1). Зниження реакційної здатності H_2O_2 в реакції окислення анізолу у присутності катіонних ПАР було описано раніше [15]. Відсутність в дослідженій системі класичної екстремальної залежності константи швидкості від концентрації детергенту також свідчить про участь в розкладанні N-фосфонометилгліцину нейтральної молекули H_2O_2 . Тим не менш, зростання концентрації ЦПХ призводить до збільшення реакційної здатності субстрату більше ніж у 3 рази. Це може бути наслідком каталітичної дії ЦПХ за механізмом, відмінним від очікуваного концентрування реагенту та субстрату в міцелярній фазі.

З огляду на технологічні аспекти використання засобів зі значним вмістом ПАР не є економічно та практично обґрунтованим. З цієї причини оптимальним рівнем концентрації ЦПХ з точки зору «вміст-ефективність» є концентрація в $0,025$ моль/л.

Отримані результати дозволяють рекомендувати як базову основу деконтамінаційної системи такий склад компонентів: $[\text{OH}^-]=0,3$ ммоль/л; $[\text{H}_2\text{O}_2]=0,2$ моль/л та $[\text{ЦПХ}]=0,25$ моль/л.

Аналіз залежності константи швидкості реакції другого порядку $k_{\text{H}_2\text{O}_2}^2$ від $[\text{B}(\text{OH})_3]$ в системі $\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}_2/\text{ЦПХ}/\text{B}(\text{OH})_3$ (рис. 5) дозволяє визначити оптимальну концентрацію борної кислоти, як активатора в системі деконтамінації N-фосфонометилгліцину.

З результатів, що представлені на рис. 5, походить, що константа швидкості реакції другого порядку досягає свого максимуму у $4,71 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ за концентрації борної кислоти $0,15$ моль/л.

7. Висновки

1. Досліджено вплив активаторів на розкладання N-фосфонометилгліцину під дією пероксиду водню та гідроксиду калію. Показано, що борна кислота є ефективним активатором пероксиду водню як α -нуклеофіла в міцелярній системі деконтамінації N-фосфонометилгліцину.

2. Встановлено, що N-фосфонометилгліцин не вступає в реакції розщеплення при високих значеннях рН без участі активуючих агентів. Показано, що борат моноетаноламіну не виявляє суттєвого активуючого впливу на міцелярний нуклеофільний каталіз при деструкції N-фосфонометилгліцину.

3. Визначено оптимальні умови деконтамінації N-фосфонометилгліцину в міцелярній системі знезараження: концентрації цитилпіридинію хлориду – $0,25$ моль/л та борної кислоти – $0,15$ моль/л. Показано, що важливою умовою є рН системи, який повинен знаходитись у проміжку від $10,5$ до $11,5$.

Подяка

Публікація містить результати досліджень, проведених за грантової підтримки Міністерства освіти і науки України (№ держ. реєстр. НДР 0116U004574).

Література

1. Development of micellar system for the decontamination of organophosphorus compounds to clean technological equipment / Bessarabov V., Vakhitova L., Kuzmina G., Zagoriy G., Baula O. // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2017. Vol. 1, Issue 6 (85). P. 42–49. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.92034>
2. Beneficial Effect of N-Acetylcysteine against Organophosphate Toxicity in Mice / Yurumez Y., Cemek M., Yavuz Y., Birdane Y. O., Buyukokuroglu M. E. // *Biological & Pharmaceutical Bulletin*. 2007. Vol. 30, Issue 3. P. 490–494. doi: <https://doi.org/10.1248/bpb.30.490>
3. Chang E. T., Delzell E. Systematic review and meta-analysis of glyphosate exposure and risk of lymphohematopoietic cancers // *Journal of Environmental Science and Health, Part B*. 2016. Vol. 51, Issue 6. P. 402–434. doi: <https://doi.org/10.1080/03601234.2016.1142748>
4. Concerns over use of glyphosate-based herbicides and risks associated with exposures: a consensus statement / Myers J. P., Antoniou M. N., Blumberg B., Carroll L., Colborn T., Everett L. G. et. al. // *Environmental Health*. 2016. Vol. 15, Issue 1. doi: <https://doi.org/10.1186/s12940-016-0117-0>
5. Cressey D. Widely used herbicide linked to cancer // *Nature*. 2015. doi: <https://doi.org/10.1038/nature.2015.17181>
6. Carcinogenicity of tetrachlorvinphos, parathion, malathion, diazinon, and glyphosate / Guyton K. Z., Loomis D., Grosse Y., El Ghissassi F., Benbrahim-Tallaa L., Guha N. et. al. // *The Lancet Oncology*. 2015. Vol. 16, Issue 5. P. 490–491. doi: [https://doi.org/10.1016/s1470-2045\(15\)70134-8](https://doi.org/10.1016/s1470-2045(15)70134-8)
7. Joint FAO/WHO Meeting on Pesticide Residues. WHO. Geneva, 2016. URL: <https://www.who.int/foodsafety/jmprsummary2016.pdf>
8. Glyphosate not classified as a carcinogen by ECHA. URL: <https://echa.europa.eu/-/glyphosate-not-classified-as-a-carcinogen-by-echa>
9. ANNEXES to the COMMISSION IMPLEMENTING REGULATION (EU) renewing the approval of the active substance glyphosate in accordance with Regulation (EC) No 1107/2009 of the European Parliament and of the Council concerning the placing of plant protection products on the market, and amending the Annex to Implementing Regulation (EU) No 540/2011. Brussels, 2017.
10. Affam A. C., Chaudhuri M., M. Kutty S. R. Fenton Treatment of Chlorpyrifos, Cypermethrin and Chlorothalonil Pesticides in Aqueous Solution // *Journal of Environmental Science and Technology*. 2012. Vol. 5, Issue 6. P. 407–418. doi: <https://doi.org/10.3923/jest.2012.407.418>
11. Sahu C., Das A. K. Solvolysis of organophosphorus pesticide parathion with simple and α nucleophiles: a theoretical study // *Journal of Chemical Sciences*.

2017. Vol. 129, Issue 8. P. 1301–1317. doi: <https://doi.org/10.1007/s12039-017-1322-2>

12. Decontamination of Chemical Warfare Agents / Singh B., Prasad G., Pandey K., Danikhel R., Vijayaraghavan R. // *Defence Science Journal*. 2010. Vol. 60, Issue 4. P. 428–441. doi: <https://doi.org/10.14429/dsj.60.487>

13. Two-Stage Decontamination of Organophosphorus Compounds on Sensitive Equipment Materials / Blinov V., Volchek K., Kuang W., Brown C. E., Bhalerao A. // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2013. Vol. 52, Issue 4. P. 1405–1413. doi: <https://doi.org/10.1021/ie302012y>

14. Mandal D., Mondal B., Das A. K. Nucleophilic Degradation of Fenitrothion Insecticide and Performance of Nucleophiles: A Computational Study // *The Journal of Physical Chemistry A*. 2012. Vol. 116, Issue 10. P. 2536–2546. doi: <https://doi.org/10.1021/jp2100057>

15. Кинетическая модель реакций гидролиза и пергидролиза параоксона в микроэмульсии / Вахитова Л. Н., Матвиенко К. В., Таран Н. А., Рыбак В. В., Бурдина Я. Ф. // *Наукові праці Донецького національного технічного університету. Сер.: Хімія і хімічна технологія*. 2014. Вип. 2. С. 121–127.

16. Vakhitova L. N., Lakhtarenko N. V., Popov A. F. Kinetics of the Oxidation of Methyl Phenyl Sulfide by Peroxoborate Anions // *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2015. Vol. 51, Issue 5. P. 307–313. doi: <https://doi.org/10.1007/s11237-015-9430-x>

17. Окиснювальні властивості пероксиду водню в системах деконтамінації застарілих фосфорорганічних пестицидів / Бессарабов В. І., Вахітова Л. М., Кузьміна Г. І., Баула О. П., Пальчевська Т. А., Матвієнко К. В. та ін. // *Хімічна промисловість України*. 2016. № 5-6. С. 74–78.

18. Decontamination of methyl parathion in activated nucleophilic systems based on carbamide peroxisolvate / Vakhitova L., Bessarabov V., Taran N., Kuzmina G., Zagoriy G., Baula O., Popov A. // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2017. Vol. 6, Issue 10 (90). P. 31–37. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.119495>

19. Левашова В. И., Янгирова И. В., Казакова Е. В. Обзор ингибиторов коррозии на основе борорганических соединений // *Современные проблемы науки и образования*. 2014. № 6. URL: <https://www.science-education.ru/ru/article/view?id=15408>