

¹О.М. Щербина, канд. фарм. наук, доцент, ²А.О. Бедзай,
¹Б.М. Михалічко, д-р хім. наук, професор, ³І.О. Щербина
¹(Львівський державний університет безпеки життєдіяльності)
²(Львівський національний медичний університет імені Данила Галицького)
³(Управління охорони здоров'я, м. Львів)

ПРОДУКТИ ЗГОРЯННЯ ХЛОРУМІСНИХ ВУГЛЕВОДНІВ: ХРОМАТОГРАФІЧНЕ ТА ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ХЛОРУ ТА ХЛОРИД-ІОНІВ У РОЗЧИНАХ І АТМОСФЕРІ

Наведено методики ідентифікації молекулярного хлору і хлорид-іонів, що утворюються в процесі горіння хлорумісних вуглеводнів, за допомогою кольорових реакцій, а також розділення галогенідів в суміші методом хроматографії в тонкому шарі сорбенту. Результати хроматографічного аналізу хлорид-іонів для двох систем розчинників (ацетон – *n*-бутанол – концентрований розчин амоніаку – вода) і (метанол – амоніак) показали, що тривалість розгортання хроматограм становить 20 хв, границя відкриття – 3 мкг, плями на пластинках зберігаються більше одного місяця, а на величину R_f суттєво впливає чистота і кваліфікація розчинників. Кількісне визначення ідентифікованих хлорид-іонів методом хроматографії в тонкому шарі сорбенту проводили фотоколориметричним методом за площею зони плями. Запропонована методика виявлення молекулярного хлору в задимленому атмосферному повітрі.

Ключові слова: токсичні продукти згоряння, молекулярний хлор, хлориди, якісні кольорові реакції, хроматографія в тонкому шарі сорбенту, фотоколориметрія.

О.Н. Щербина, А.А. Бедзай, Б.М. Михалічко, І.А. Щербина

ПРОДУКТЫ СГОРАНИЯ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ УГЛЕВОДОРОДОВ: ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ И ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ВЫЯВЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ХЛОРА И ХЛОРИД-ИОНОВ В РАСТВОРАХ И АТМОСФЕРЕ

Приведены методики идентификации молекулярного хлора и хлорид-ионов, образующихся в процессе горения хлорсодержащих углеводородов, посредством цветных реакций, а также разделением галогенидов в смеси методом хроматографии в тонком слое сорбента. Результаты хроматографического анализа хлорид-ионов для двух систем растворителей (ацетон – *n*-бутанол – концентрированный раствор аммиака – вода) и (метанол – аммиак) показали, что продолжительность развертывания хроматограм составляет 20 мин, граница открития – 3 мкг, пятна на пластинах сохраняются более одного месяца, а на величину R_f существенно влияет чистота и квалификация растворителей. Количественное определение хлорид-ионов, идентифицированных методом хроматографии в тонком слое сорбента, осуществляли фотоколориметрическим методом по площади зоны пятна. Предложена методика выявления молекулярного хлора в задымленной атмосфере.

Ключевые слова: токсичные продукты горения, молекулярный хлор, хлориды, качественные цветные реакции, хроматография в тонком слое сорбента, фотоколориметрия.

COMBUSTION PRODUCTS OF THE CHLORINE-CONTAINING HYDROCARBONS: CHROMATOGRAPHIC AND PHOTOCOLORIMETRIC IDENTIFICATION OF MOLECULAR CHLORINE AND CHLORIDE IONS IN THE SOLUTION AND ATMOSPHERE

The identification methods of molecular chlorine and chloride ions formed during the combustion of chlorine-containing hydrocarbons have been elaborated using a colour reactions and halide separation in a mixture by means of thin-layer chromatography. The results of the chromatographic analysis of chloride ions for two systems of solvents (acetone – *n*-butanol – concentrated solution of ammonia – water) and (methanol – ammonia) showed that the deployment duration of chromatogram is 20 min; detection limit is 3 µg; spots on plates are kept more than one month, and the R_f values significantly depend on the purity and qualification solvents. Quantitative determination of chloride ions identified by thin-layer chromatography was performed using photocolourimetry at area of zone spots. The technique of detecting molecular chlorine in smoggy atmosphere was proposed.

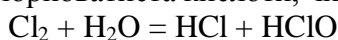
Keywords: toxic combustion products, molecular chlorine, chloride ions, qualitative colour reactions, thin-layer chromatography, photocolourimetry.

Постановка проблеми. Серед продуктів повного і неповного згоряння різних класів хлорумісних органічних речовин, окрім «вуглекислого газу» (карбон(IV) оксид, CO₂) та вкрай токсичного «чадного газу» (карбон(II) оксид, CO), в атмосферному повітрі часто з'являється сильно подразнюючий газ гідроген хлорид (HCl) та можуть створитися умови для вивільнення дуже агресивного газу – молекулярного хлору (Cl₂) та, навіть, нервово-паралітичного газу фосгену (COCl₂) [1-3]. Продукти згоряння потрапляють в організм інгаляційним шляхом через легені у формі аерозолу, пари, диму [4]. Ці токсичні речовини викликають параліч дихальних органів, набряк легень тощо [5]. Тому, предметом наших досліджень стали токсичний хлор у молекулярному стані та його сполуки, що утворюються під час згоряння різноманітних хлорумісних вуглеводнів.

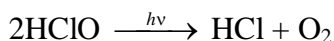
Аналіз ранніх досліджень та публікацій. За літературними джерелами [6, 7] у разі горіння багатьох хлорумісних пластмас та пестицидів в атмосферу потрапляє молекулярний хлор та його сполуки. Реагуючи зі складовими частинами організму людини, хлор утворює солі, які є джерелом йонів хлору. Зазначимо, що природним джерелом йонів Cl⁻ є хлоридна кислота, яка у невеликих кількостях міститься у шлунковому сокові, а її солі – в тканинах організму.

Хлор [3], це – жовто-зелений газ з різким задушливим запахом, розчинний в неполярних розчинниках, гірше – у воді, $t_{пл.} = -101\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{кип.} = -34\text{ }^{\circ}\text{C}$. Хлор застосовується для хлорування води, для отримання пластмас, інсектицидів, розчинників, як дезінфікуючий, відбілювальний та миючий засіб, у виробництві гліцерину, в металургії тощо.

Хлор, як хімічний елемент підгрупи галогенів, є дуже активним неметалом, а його сполуки часто є високотоксичними. Отруєння хлором, в тому числі, масові отруєння, можуть траплятися внаслідок аварій на хімічних виробництвах, а також при транспортуванні хлору або при надмірному хлоруванні води в басейнах. Вміст хлору в повітрі у кількості 0,006 мг/л має подразнювальну дію на дихальні органи. В організмі хлор реагує з вологою слизових дихальних шляхів і утворює хлоридну і хлорноватиста кислоти, чим і зумовлює подразнювальну дію:



Обидві кислоти є токсичними. Крім того, хлорноватиста кислота є дуже нестійка і легко розкладається на світлі:



В присутності водоосушувачів утворюється хлор(I) оксид:



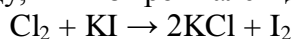
Концентрація хлору в повітрі в кількості 0,1 мг/л є небезпечною для життя [8], а 0,7 мг/л – смертельною [4]. Отже, у разі пожежі на організм людини діє не одна група отруйних речовин, а відразу кілька. Тому отруєння набуває гострої форми і одночасно вражає декілька функцій і органів людини. При отруєнні хлором потерпілий задихається, обличчя синіє, він намагається бігти, але відразу ж падає, непритомніє, частота пульсу зростає. Зупинка дихання може настати через 5-25 хв після вдихання газу. Вдихання більш високих концентрацій може призвести до раптової смерті внаслідок рефлекторного гальмування дихального центру. Раптова смерть пояснюється хімічними опіками легенів.

Мета роботи – удосконалити і запропонувати використовувати методики ідентифікації молекулярного хлору і хлорид-іонів, що утворюються в процесі горіння хлорумісних вуглеводнів, використовуючи кольорові реакції, а також методики розділення галогенідів в суміші методом хроматографії в тонкому шарі сорбенту; кількісно визначити хлорид-іони фотокolorометричним методом за площею зони плями; розробити методику виявлення молекулярного хлору в задимленій атмосфері.

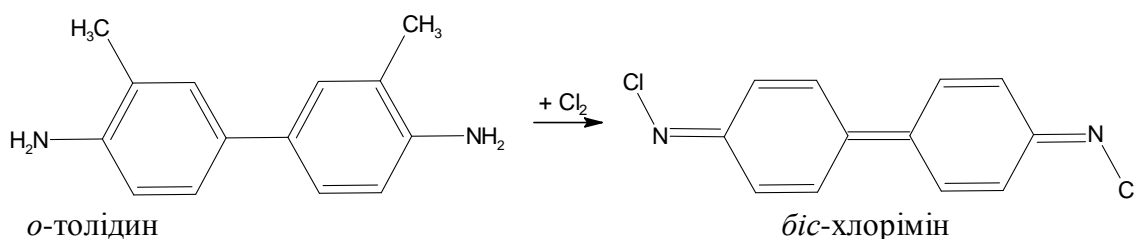
Результати експерименту та обговорення. Безпосередньо виявити молекулярний хлор, який потрапляє в організм з продуктами горіння, неможливо. Тому, найчастіше, його виявляють або в атмосферному повітрі або в задимлених виробничих приміщеннях. Для ідентифікації хлору та йонів хлору слід використовувати такі методики.

Виявлення молекулярного хлору в задимленому повітрі

Пропускають 20 л повітря, взятого з забрудненої зони, крізь 2 поглиначі. Перший поглинач містить калій йодид і крохмаль, другий – розчин *o*-толідину. В першому випадку за наявності молекулярного хлору в повітрі спостерігається поява синього забарвлення внаслідок вивільнення молекулярного йоду, який з крохмалем дає синє забарвлення:

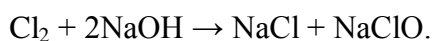


Реакція не є специфічною на хлор. Таке саме забарвлення з калій йодидом дають нітроген оксиди, озон, інші галогени. Тому, для тестового виявлення молекулярного хлору використовують реакцію з *o*-толідином, який під дією хлору окиснюється і набуває жовто-оранжевого забарвлення:



Якісні реакції на молекулярний хлор

Дія аніліну (C₆H₅NH₂) в лужному середовищі. Кінчик скляної палички, змоченої 30% розчином натрій гідроксиду вносять в атмосферу з наявним молекулярним хлором.



Далі, паличку занурюють у свіжо приготований водний розчин аніліну (1 мл аніліну на 40 мл води). За наявності в атмосфері молекулярного хлору з'являється фіолетове або червоно-фіолетове забарвлення.

Дія суміші фенолу (C₆H₅OH) і аніліну (C₆H₅NH₂). Цю суміш готують змішуванням 8 г фенолу і 1 мл аніліну в 200 мл води. В пробірку вносять 2 мл приготованої суміші, нагрівають до кипіння і занурюють паличку, змочену розчином натрій гіпохлориту, який утворився після взаємодії натрій гідроксиду з хлором. Відразу з'являється яскраво-синє забарвлення.

Дія калій йодиду. В невелику посудину наповнену повітрям з хлором додають розчин калій йодиду, з'являється буре забарвлення вивільненого йоду. До одержаного розчину додають 0,5 мл хлороформу і збовтують. Хлороформний шар при цьому забарвлюється в фіолетовий колір.

Дія калій йодиду в присутності магній гідроксиду. До розчину магній сульфату додають кілька крапель 0,1 н. розчину натрій гідроксиду, 3 мл 0,1 н. розчину калій йодиду і крізь нього барботують задимлене повітря, насичене хлором. При цьому осад магній гідроксиду забарвлюється в червоно-бурий колір внаслідок адсорбції на ньому вивільненого йоду з калій йодиду.

Якісні реакції на хлорид йони [9]

Реакція з аргентум нітратом. До певного об'єму забрудненого повітря додають воду (гідроген хлорид добре розчинний у воді), кілька крапель 5% водного розчину аргентум нітрату і 1 мл розведеної нітратної кислоти. Поява білого осаду вказує на присутність йонів хлору в розчині. Цей осад не розчиняється в нітратній кислоті, але розчиняється в амоніаку, натрій тіосульфаті, калій ціаніді і в концентрованій хлоридній кислоті з утворенням комплексних сполук.

Дія меркурій(І) нітрату ($\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$). Дією цього реактиву на хлорид-йони отримують білий осад меркурій(І) хлориду – Hg_2Cl_2 .

Окиснення йонів хлору до молекулярного хлору. В пробірку вносять кілька кристаликів калій перманганату (або порошку плюмбум(IV) оксиду (PbO_2)) і додають концентровану хлоридну кислоту. Хлор, що вивільняється, виявляють реакцією з аніліном (як описано вище).

Дія плюмбум ацетату ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$). Цей реактив осаджує з розбавлених розчинів хлоридів і білий осад плюмбум хлориду – PbCl_2 .

Ідентифікація хлорид-йонів методом хроматографії в тонкому шарі сорбенту в суміші з йодидами і бромідами

Для розділення речовин за допомогою методу хроматографії в тонкому шарі сорбенту використовують пластинки зі скла, пластмаси, металу, вкриті тонким шаром сорбенту (сілікагелю, алюміній оксиду тощо). Розрізняють пластинки з незакріпленим і закріпленим шаром сорбенту. При виготовленні пластинок з закріпленим шаром до сорбенту додають в'язучий матеріал (гіпс, крохмаль), внаслідок чого шар сорбенту стає стійкішим до механічних впливів.

Механізм процесу розділення речовин у тонкому шарі сорбенту може бути різним. Це може відбуватись у результаті адсорбції або в результаті розподілу компонентів суміші між двома рідинами, що змішуються між собою. В деяких випадках розділення досягається внаслідок йонного обміну. На практиці спостерігається поєднання кількох механізмів розділення у процесі аналізу одних і тих самих речовин за однакових умов.

Для ідентифікації хлорид-йонів і розділення суміші галогенідів нами були використані три типи пластинок з закріпленим шаром сорбенту: пластинки КСК, виготовлені вручну та вже готові пластинки «Silufol» і «Sorbfil». На лінію старту хроматографічної пластинки наносять по 2 краплі суміші 0,1% водних розчинів натрій хлориду, калій броміду та калій йодиду, а поряд по краплі цих солей окремо (0,01% водних розчинів «свідків»). Хроматографування здійснюють в камерах, насичених парами розчинників в системах ацетон – *n*-бутанол – концентрований розчин амоніаку – вода (65:20:10:5) і система метанол – амоніак (70:30). Після підсушування пластинок на повітрі їх обприскують спочатку амоніачним розчином аргентум нітрату, нагрівають при 50 °С й після охолодження обприскують 0,1 % розчином флюоресцеїну в етанолі. Спочатку всі плями мають оранжевий колір на жовтому фоні пластинки. За деякий час плями хлоридів стають сірими, бромідів – червоними, а йодидів – коричневи-ми. Якщо на хроматограмах забарвлення і значення R_f для плям компонентів суміші відповідає забарвленню і значенню R_f для плям «свідків», то це вказує на їх присутність в суміші. Час необхідний для розгортання хроматограм становить 20 хв. Границя відкриття – 3 мкг. Плями на пластинках будуть стійкими понад 1 місяць.

Кількісне визначення хлорид-йонів методом хроматографії в тонкому шарі сорбенту та фотоколориметрично

Кількісне детектування проводять шляхом елюювання з пластинки хлорид-іонів. Для цього сіру пляму хлорид-іону зчищають з пластинки разом з сорбентом та переміщують в колбу, додають 10 мл води, розчин калій йодиду і крохмаль. Оптичну густину забарвлених розчинів визначають фотоколориметричним методом. Кількісний аналіз можна здійснювати також безпосередньо на пластинці по площі зони плями хлорид-іонів, порівнюючи її з площею зони «свідка» з відомою концентрацією хлорид-іонів.

Висновки. Отже, аналіз отриманих результатів свідчить, що наведені методики ідентифікації вільного хлору і хлорид-іонів є цілковито придатними для їх виявлення. Наведені системи розчинників і проявники при використанні методу хроматографії в тонкому шарі сорбенту забезпечують повне розділення галогенідів в суміші, що дає змогу використати цей метод для кількісного визначення хлорид-іонів методом фотоколориметрії. Опрацьована також методика виявлення хлору в задимленій атмосфері після горіння найрізноманітніших класів хлорумісних органічних речовин.

Список літератури:

1. **Пазен О.** Горючі та токсичні властивості хлорумісних органічних отрутохімікатів і методики їх виявлення / О. Пазен, О. Щербина., Б. Михалічко // Пожежна безпека. – 2011. – № 18. – С. 120–127.
2. **Аналіз токсичних** продуктів піролізу хлорумісних вуглеводнів газохроматографічним методом: Матер. всеукр. наук.-практ. конф., 21 березня 2013 р., Харків / Об'єднання теорії та практики – запорука підвищення боєздатності оперативно-рятувальних підрозділів. – Харків: НУЦЗУ, 2013. – С. 283-284.
3. **Лидин Р.А.** Химические свойства неорганических веществ / Р.А. Лидин, В. А. Молочко, Л.Л. Андреева. – М: Химия, 1996. – 480 с.
4. **Чернов М.М.** Ізолюючі апарати. Обслуговування та використання / М.М. Чернов, В.В. Ковалишин. – Львів: Сполом, 2002. – 194 с.
5. **Небезпечний вплив** продуктів горіння на життєво важливі органи людини: Матер. Всеукр. наук.-практ. конф., 12 березня 2014 р., Харків / Наукове забезпечення діяльності оперативно-рятувальних підрозділів (теорія і практика). – Харків: НУЦЗУ, 2014. – Ч. 2. – С. 65-66.
6. **Пожежна небезпека** непридатних та заборонених до застосування пестицидів: Матер. Міжн. наук.-практ. конф., 2010 р., Львів / Проблеми екологічної безпеки та якість середовища. – Львів: ЛДУБЖД, 2010. – С. 98
7. **Гончаров А.Ю.** Пиролиз и горение хлорсодержащих полимеров: автореф. дисс. соискание науч. степени канд. хим. наук: спец. 02.00.06. – ИХН АН РК, Алма-Ата, 1996. – 18 с.
8. **Вергейчик Т.Х.** Токсикологическая химия / Т.Х. Вергейчик. – М: МЕД пресс-информ, 2009. – 400 с.
9. **Пономарьов В.Д.** Аналитическая химия Ч.1. Теоретические основы. Качественный анализ / В.Д. Пономарьов. – М.: Высшая школа, 1982. – 288 с.

References:

1. **Pazen, O.,** Scherbina, O.N., & Mykhalitchko, B.M. (2011). Combustible and toxic properties chlorine-containing organic pesticides and methods for their detection. Pojejna bezpeka (Fire safety), 18, 120-127 (in Ukr.)
2. **Bedzaj, A.A.,** Scherbina, O.N. & Mykhalitchko, B.M. (2013, March). “Analysis of pyrolysis toxic products of chlorine-containing carbohydrates by chromatographic method”, Ob'ednannia teorii i praktyky – zaporuka pidvyshchennia boezdatnosti operatyvno-riatuvalnyh pidrozdiliv. Materialy Vseukrainskoi naukovopraktychnoi konferencii [Combining theory and practice – a pledge of increase combat readiness efficiently and rescue units. Materials of the All-Ukrainian scientific and practical Conference], Kharkov, NUCPU, 283-284 (in Ukr.)

3. Lidin, P.A., Molochko, V.A., & Andreeva, L.L. (1996). Chemical properties of inorganic substances. Moscow: Khimia (in Russ.)

4. Chernov, M.M., & Kovalyshyn, V.V. (2002). Insulating apparatuses. Maintenance and use. L'viv: Spolom (in Ukr.)

5. Bedzaj, A.A., Scherbina, O.N. & Mykhalitchko, B.M. (2014, March). "Dangerous influence of combustion products to vital human organs", Naukove zabezpechennia diyalnosti operatyvno-riatuvalnyh pidrozdiliv. Materialy Vseukrainskoi naukovo-praktychnoi konferencii [Scientific maintenance of activity efficiently and rescue units. Materials of the All-Ukrainian scientific and practical Conference], Kharkov, NUCPU, Part 2, 65-66 (in Ukr.)

6. Antonov, A.V., & Kryshchal' V.N. (2010). "Fire danger of unsuitable and prohibited for use of pesticides" Problemy ekologichnoi bezpeky ta yakist' seredovyscha. Materialy Miznarodnoyi naukovo-praktychnoi konferencii [The problems of ecological safety and environmental quality. Materials of the International scientific and practical Conference], L'viv: LSULS, 98 (in Ukr.)

7. Goncharov, A.Yu. (1992). Pyrolysis and combusting of chlorine-containing polymers. Thesis abstract for Cand. Sc (Chemistry). 02.00.06. Institute Chem. Sc. Kaz. Acad. of Sc., Alma-Ata. Kazakhstan (in Russ.)

8. Vergejchik, T.H. (2009). Toxicological chemistry. Moscow: MED press-inform (in Russ.)

9. Ponomariov, V.D. (1982). Analytical chemistry Part.1. Theory. Qualitative analysis. Moscow: Vysshaya shkola (in Russ.).

