

УДК: 614.841

*О.М. Щербина<sup>1</sup>, канд. фарм. наук, доцент, Л.В. Сыса<sup>1</sup>, канд. хім. наук, доцент, А.О. Бедзай<sup>2</sup>*  
(<sup>1</sup>Львівський державний університет безпеки життєдіяльності,  
<sup>2</sup>Львівський національний медичний університет імені Данила Галицького)

### **ВИКОРИСТАННЯ МЕТОДІВ ГАЗОРІДИННОЇ ХРОМАТОГРАФІЇ ДЛЯ ІДЕНТИФІКАЦІЇ РЕЧОВИН РІЗНИХ КЛАСІВ, ЯКІ Є ПОЖЕЖОНЕБЕЗПЕЧНИМИ**

У роботі наведенні фізичні і хімічні властивості, пожежонебезпечні характеристики, характерні реакції ідентифікації деяких галогенопохідних (хлороформ, чотирихлористий вуглець, дихлоретан), ароматичних вуглеводнів (бензен, толуен, ксилен), оксигеновмісних (ацетон), етерів (діетиловий етер). Запропоновані умови аналізу перелічених речовин методом газорідинної хроматографії є придатними для їх ідентифікації в розчинах. Визначені параметри утримування, час аналізу, умови розділення складної суміші (сорбенти, температурні умови, швидкість газу-носія). Аналіз можна провести за 16 хв.

**Ключові слова:** аналіз, газорідинна хроматографія, галогенопохідні, ароматичні вуглеводні, оксигеновмісні, етери.

*О. Н. Щербина, Л. В. Сыса, А. А. Бедзай*

### **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДОВ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ ВЕЩЕСТВ РАЗНЫХ КЛАССОВ, КОТОРЫЕ ЯВЛЯЮТСЯ ПОЖАРООПАСНЫМИ**

В работе приведены физические и химические свойства, пожароопасные характеристики, характерные реакции обнаружения некоторых галогенопроизводных (хлороформ, четыреххлористый углерод, дихлоретан), ароматических углеводородов (бензен, толуен, ксилен), кислородсодержащих (ацетон), етеров (диэтиловый этер). Предложенные условия анализа перечисленных веществ методом газожидкостной хроматографии являются пригодными для их идентификации в растворах. Определены параметры удерживания, время анализа, условия разделения сложной смеси (сорбенты, температурные условия, скорость газаносителя). Анализ можно провести за 16 минут.

**Ключевые слова:** анализ, газожидкостная хроматография, галогенопроизводные, ароматические углеводороды, кислородсодержащие, этеры.

*O. Shcherbina, L. Sysa, A. Bedzay*

### **USING GAS CHROMATOGRAPHY METHODS FOR THE IDENTIFICATION OF SUBSTANCES OF DIFFERENT CLASSES, WHICH DETERMINATE FIRE RISK**

The article lists the physical and chemical properties, flammable characteristics typical reaction detect certain halogenated (chloroform chetirehloristy carbon dihloretan), aromatic hydrocarbons (benzene, toluene, xylene), oxygenated (acetone) Yeter (diethyl eter). The proposed terms of the analysis of the substances listed GLC yavlyayutsya suitable for their identification solutions. Parameters determined retention time analysis, the complex mixture separation conditions (sorbents temperature conditions, carrier gas velocity). Analysis can be carried out for 16 minutes.

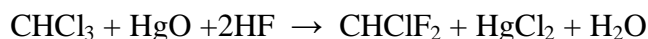
**Key words:** analysis, gas-liquid chromatography, halogenated aromatic hydrocarbons, oxygen, eters.

**Постановка проблеми.** Екологічна ситуація в Україні визначається діяльністю потужних виробництв нафтопереробної, хімічної, гірничодобувної, машинобудівної, паперово-целюлозної галузей тощо. Крім того, існують великі сільськогосподарські підприємства та численні комунальні водогінно-каналізаційні господарства і сміттєзвалища. Багато речовин, які використовуються або утворюються в процесі діяльності цих підприємств, є отруйними, канцерогенними або пожежонебезпечними. Тому необхідно мати експрес-методику аналізу речовин різних класів, вміти їх розділяти та ідентифікувати.

Властивості галогенопохідних (хлороформ, чотирихлористий вуглець, 1,2-дихлоретан).

Ці сполуки є полігалогенопохідними насичених вуглеводнів. Їх фізичні та хімічні властивості сприяють широкому застосуванню не лише у промисловості, але й у побуті [1,2].

Хлороформ  $\text{CHCl}_3$  – безбарвна, прозора, летка речовина з характерним запахом і пекуча на смак, темп. кип.  $59,2 - 62\text{ }^\circ\text{C}$ , питома вага 1,498 при  $15\text{ }^\circ\text{C}$ , розчиняється у воді у співвідношенні 1:200. Зі спиртом, етером, бенzenом змішується у всіх співвідношеннях [3]. Застосовується як розчинник лаків, деяких алкалоїдів, як органічний реагент, анестезувальний засіб, для інгаляційного наркозу, проявляє токсичну дію. Смерть від наркозу хлороформом пояснюється його токсичністю і настанням паралічу дихання. Смертельна доза 50-70 г [3]. Входить до складу вогнегасних засобів, не займистий. Застосовується для отримання фреону-22 [4].



Хлороформ, що потрапив в організм, ще через 8 годин виявляють у крові, а також його метаболіти: карбон (IV) оксид і хлороводень [5].

Чотирихлористий вуглець (тетрахлорметан, тетрахлорид вуглецю)  $\text{CCl}_4$ .

Ця сполука – прозора, важка рідина, темп. кип.  $75,5 - 77,5\text{ }^\circ\text{C}$ , з питомою вагою 1,594 – 1,600 і запахом хлороформу. Майже не розчиняється у воді, добре змішується з безводним спиртом, ефіром, бенzenом. Застосовується як розчинник, реагент і ефективний засіб для гасіння вогню. Однак, при високій температурі реагує з киснем повітря і своїм метаболітом – хлороформом з утворенням фосгену  $\text{COCl}_2$  і вільного хлору. Внаслідок цього  $\text{CCl}_4$  не рекомендується застосовувати для гасіння вогню в закритих приміщеннях [1].

Для виявлення фосгену (як недозволеної домішки) до хлороформу додають розчин дифеніламіну і розчин п-диметиламінобензальдегіду в ацетоні. За наявності навіть 0,01% фосгену через 15 хв з'являється жовте забарвлення. Дослід на наявність фосгену можна також провести з бензидином. За наявності фосгену спостерігається помутніння розчину, а за наявності хлору – синє забарвлення [5]. Чотирихлористий вуглець викликає глибокі зміни в органах (печінка, нирки, серце). Щодо смертельної дози, то наводяться різні дані - від 29 до 50 мл і більше [3].

1,2-дихлоретан (етилендихлорид, хлористий етилен)  $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$

Безбарвна рідина з солодкуватим запахом, темп. плавл. -  $35,36\text{ }^\circ\text{C}$ , темп. кип.  $83,47\text{ }^\circ\text{C}$ , темп. спалаху  $9\text{ }^\circ\text{C}$  (у відкритому тиглі),  $13\text{ }^\circ\text{C}$  (в закритому тиглі), темп. межі займання  $8-31\text{ }^\circ\text{C}$ , конц. межі займання 6,2 – 16,9 %, розчинність у воді 0,87 % ( $20\text{ }^\circ\text{C}$ ). При взаємодії з водою утворюється етиленгліколь, з амоніаком - етилендіамін, з бенzenом – дібензил. Всі утворені речовини є горючими [2].

Дихлоретан має широке застосування в промисловості, є добрим розчинником лаків, смол, жирів, парафінів; в хімічистці; для обробки шкіри; як антисептик, як інсектофунгіцид в хутровому господарстві [3]. Може викликати психічні розлади, вражає печінку і нирки. ГДК в повітрі населених пунктів  $1\text{ мг/м}^3$  (середньодобова),  $3\text{ мг/м}^3$  (максимальна разова) [2].

Дихлоретан відноситься до наркотиків. Отруєння зі смертельними наслідками мали місце при вдиханні парів на виробництві і в побуті під час чищення одягу. Основна його дія проявляється у впливі на центральну нервову систему і кровотворні органи. Смертельна доза при попаданні в організм 15 – 50 мл [5].

Аналіз досліджень і публікацій показує, що чотирихлористий вуглець є ефективним інгібітором горіння [6,7], але він руйнує озоновий шар атмосфери. До галогенопохідних вуглеводнів, які не руйнують озоновий шар, відносяться різні фторвуглеводні: трифторметан  $\text{CHF}_3$ , пентафторетан  $\text{C}_2\text{HF}_5$ , гексафторпропан  $\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_6$  тощо. Ці фторвуглеводні забезпечують чисте та безпечне гасіння пожеж, але за своєю ефективністю значно поступаються чотирихлористому вуглецю [6].

#### Властивості аренів (бензен, толуен, ксилен)

Арени відносяться до ароматичних вуглеводнів. Бензен – темп. плавл.  $5,53\text{ }^\circ\text{C}$ , темп. кип.  $80,1\text{ }^\circ\text{C}$ , темп. спалаху –  $11\text{ }^\circ\text{C}$ , темп. самозаймання  $534\text{ }^\circ\text{C}$ , конц. межі займання  $1,5\text{--}8\text{ }\%$ , розчинність у воді  $0,073\text{ }\%$  ( $25\text{ }^\circ\text{C}$ ), необмежено розчинний у вуглеводнях, етерах, гірше в метанолі. Не розчиняється в етиленгліколі, гліцерині. Застосовується для одержання аніліну, малеїнового альдегіду, як компонент моторного палива для підвищення октанового числа, як розчинник. Сильно подразнює шкіру, викликає судоми, зміни в крові; ГДК  $5\text{ мг/м}^3$  [2].

Толуен  $\text{C}_6\text{H}_5\text{--CH}_3$  і о-ксилен  $\text{C}_6\text{H}_4\text{--(CH}_3)_2$  відносяться до моноядерних аренів і є гомологами бензену. О-ксилен (деметилбензен) – безбарвна рідина з запахом бензену. Темп. плавл. –  $25,18\text{ }^\circ\text{C}$ , темп. кип.  $144,41\text{ }^\circ\text{C}$ , темп. самозаймання.  $499\text{ }^\circ\text{C}$ , конц. межі займання  $3,0\text{--}7,6\text{ }\%$ . Змішується з етанолом, етером, ацетоном, хлороформом, бензеном. Розчинність у воді  $0,015\text{ }\%$ ; проявляє наркотичну дію; ГДК  $50\text{ мг/м}^3$  [2].

#### Властивості оксигеновмісних сполук (ацетон)

Ацетон (пропанон-2, диметилкетон)  $\text{H}_3\text{C--CO--CH}_3$ , темп. плавл.  $-94,6\text{ }^\circ\text{C}$ , темп. кип.  $56,1\text{ }^\circ\text{C}$ , темп. спалаху.  $20\text{ }^\circ\text{C}$ , конц. межі займання  $2,15\text{--}13,00\text{ }\%$ . Летюча, безбарвна рідина з характерним запахом, змішується з водою і органічними розчинниками. Застосовується як розчинник органічних речовин, використовується в харчовій і фармацевтичній промисловості, служить речовиною для синтезу багатьох сполук, у виробництві ацетатного шовку, порошу, фото– і кіноплівки, органічного скла тощо. Проявляє токсичну дію, але раптових отруєнь ацетоном не відбувається, тому що він дуже повільно накопичується в крові. Кумулюється в організмі; ГДК  $200\text{ мг/м}^3$  [2,3].

#### Властивості етерів (діетиловий етер)

Діетиловий етер (етоксиетан, етиловий ефір)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{--O--C}_2\text{H}_5$  – рідина зі специфічним запахом, темп. кип.  $34,5\text{ }^\circ\text{C}$ , темп. замерз.  $-116,2\text{ }^\circ\text{C}$ , темп. спалаху.  $41\text{ }^\circ\text{C}$ , темп. займання  $164\text{ }^\circ\text{C}$ . Мало розчиняється у воді, етанолі, бензені. Його використовують як розчинник, для виготовлення настоянок, екстрактів, як анестезувальний засіб. На світлі легко розкладається з утворенням токсичних продуктів (оцтового альдегіду, пероксидних і гідрпероксидних сполук). Застосовується також при одержанні бездимного порошу, жирів, смол, алкалоїдів тощо. Подразнює дихальні шляхи, при гострому отруєнні настає сонливість, потім втрата свідомості; ГДК  $300\text{ мг/м}^3$  [2,3].

Таким чином, ароматичні вуглеводні, а також ацетон, діетиловий етер – сильно подразнюючі наркотичні речовини, які проявляють токсичні властивості. Висока токсичність та легкість, з якою ці речовини потрапляють у довкілля при пожежах, а також їх широке застосування в промисловості і побуті, створюють небезпеку здоров'ю і життю людини, негативно впливають на атмосферу, ґрунт і воду. Тому для оперативного прийняття рішення стосовно вибору способів знешкодження забрудненої зони необхідно мати експрес-методику аналізу на наявність тієї чи іншої токсичної речовини.

Аналіз останніх публікацій. Для виявлення галогенопохідних вуглеводнів (хлороформу) в біологічних рідинах організму (кров, сеча) проводять реакцію з піридином в лужному середовищі (рожеве або червоне забарвлення) [5]. За реакцією з резорцином і за реакцією утворення ізонітрилу можна відрізнити чотирихлористий вуглець і хлороформ від 1,2 – дихлоретану, але не можна відрізнити його від хлороформу [8]. Реакції виявлення перелічених сполук описані також у літературі [9]. Характерною особливістю аренів є те, що вони, будучи формально ненасиченими сполуками, порівняно важко вступають в реакції приєднання. Для них більш властиві реакції заміщення [10].

Сильні окиснювачі (калій перманганат) окиснюють ацетон до ацетатної і мурашиної кислот і далі до вуглекислого газу і води. Для якісного аналізу ацетону використовують кольорові реакції з динітробензолом, натрій нітропруридом [2]. Характерною особливістю етерів є їх висока стійкість до гідролізу. Для діетилового етеру характерна реакція розщеплення під дією лужних металів на алкогольати і натрій етилат, розщеплення під дією кислот, окиснення киснем повітря з утворенням пероксидних сполук [1].

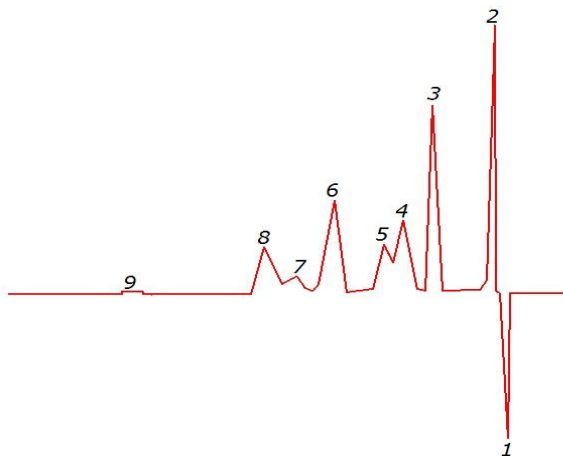
**Мета праці:** опрацювати методику розділення складної суміші речовин, які належать до різних класів сполук (галогенопохідні, арени, кисневмісні, етери), вибрати умови аналізу, сорбенти, температурні умови, а також провести ідентифікацію досліджуваних речовин за параметрами утримування. При використанні парофазового газохроматографічного аналізу можна проводити аналіз летких сполук без їх виділення з об'єктів дослідження.

#### **Виклад основного матеріалу**

Виходячи з аналізу літературних джерел, був зроблений висновок про доцільність газохроматографічного аналізу перелічених речовин, оскільки описані раніше методики не є специфічними і чутливими, не дають можливості розділити всі названі 8 речовин з подальшою їх ідентифікацією.

У результаті проведених дослідів нами вибрані такі умови аналізу: хроматограф «Цвет – 6А», колонка стальна 200 см x 0,3 см, тверда фаза - хроматон W, рідка фаза – триетилен-гліколь 25%, детектор - катарометр, струм моста 100 мА, температура колонки 80 °С, детектора 100 °С, випаровувача - кімнатна. Швидкість газу-носія (азоту) – 6 л/год ( по манометру – 21 поділка) , швидкість діаграмної стрічки – 40 мм/хв.

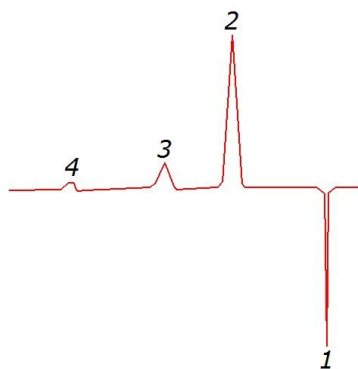
Хроматограма розділення складної суміші речовин наведена на рисунку 1.



**Рисунок 1** – Хроматограма розділення складної суміші речовин різних класів методом газорідинної хроматографії: 1 – повітря (несорбований компонент); 2 – діетиловий етер; 3 – чотирихлористий вуглець; 4 – ацетон; 5 – бензен; 6 – хлороформ; 7 – толуен; 8 – дихлоретан; 9 – о-ксилен

Для проведення аналізу в дозатор хроматографа при вибраних умовах хроматографування вводили по 1 мл чистої пари кожної речовини окремо, а потім їх суміш. Записували хроматограму і визначали час утримування кожного компонента. Тривалість одного аналізу становила 16 хвилин.

Як видно з рис. 1, піки аренив (бензену, толуену, о-ксилену) були малі і не було досягнуто повне розділення ацетону і бензену (час утримування обох речовин близький). Щоб досягти повного розділення цих речовин, ми змінили деякі умови хроматографування: збільшили температури колонки (100 °С) і детектора (120 °С), зменшили струм моста (90 мА) і окремо аналізували цю суміш. Одержана хроматограма (рис. 2) показує, що вдається добре розділити бензен, толуен і о-ксилен, але для збільшення піку о-ксилену необхідно ще збільшувати температуру колонки.



**Рисунок 2** – Хроматограма розділення бензену, толуену і о-ксилену:  
1 – повітря (несорбований компонент); 2 – бензен; 3 – толуен; 4 – о-ксилен

Час утримування досліджуваних речовин наведений в таблиці.

**Таблиця**

*Параметри утримування досліджуваних речовин*

№ з/п	Речовини	Абсолютний час утримування
1	2	3
1.	Несорбований компонент (повітря), зворотний пік	50 с
2.	Діетиловий етер	1 хв 25 с
3.	Чотирихлористий вуглець	3 хв 25 с
4.	Ацетон	4 хв 45 с
5.	Бензен	5 хв 23 с
6.	Хлороформ	7 хв 20 с
7.	Толуен	9 хв 10 с
8.	1,2 - Дихлоретан	10 хв
9.	о -Ксилен	15 хв 20 с

З одержаних результатів (рис. 1, 2; таблиця 1) видно, що при використанні розробленої методики параметри утримання зростають від діетилового етеру до о-ксилену. Відстань між піками вказує на задовільний і рівномірний розподіл піків досліджуваних речовин. Розділення повне до нульової лінії.

**Висновки:** Розроблено методику розділення складної суміші сполук різних класів методом газорідинної хроматографії. Визначені параметри утримування (утримуваний час) досліджуваних речовин. Аналіз можна провести за 16 хвилин.

#### Список літератури:

1. Ластухін Ю. О. Органічна хімія / Ю. О. Ластухін, С. А. Воронов // Львів: Центр Європи, 2001. – 864 с.
2. Химическая энциклопедия. – М: Изд-во «Советская энциклопедия», 1990. - Т. 2.
3. Швайкова М. Д. Токсикологическая химия / М. Д. Швайкова // М.: Медицина, 1975. – 378 с.
4. Крамаренко В. П. Токсикологічна хімія / В. П. Крамаренко. // К.: Вища школа, 1995. – 423 с.
5. Крамаренко В. Ф. Химико-токсикологический анализ. Практикум / В. Ф. Крамаренко // Киев: Вища школа, 1982. – 272 с.
6. Баратов А. Н. Справочник пожаро-взрывоопасных веществ и материалов и средства их тушения. – М.: Химия, 1990. – 312 с.

7. **Рябов И. В.** Пожарная опасность веществ и материалов» Справочник / под ред. Рябова И. В., ч 2, М.: Изд-во Литература по строительству, 1970.
8. **Щербина О. М.** Реакції ідентифікації деяких вогнегасних речовин (галогеновуглеводнів) / О. М. Щербина, В. В. Попович // Пожежна безпека.- 2003. - №3. – С.66-68.
9. **Безека Р. Ю.** Застосування методу газорідної хроматографії для аналізу деяких галогеновуглеводнів, що входять до складу засобів пожежогасіння / Р. Ю. Безека // Зб. наук. праць «Проблеми та перспективи розвитку забезпечення безпеки життєдіяльності», Львів, ЛДУ БЖД, 2008. – С.242-244.
10. **Зіменковський Б. С.** Біоорганічна хімія. Підручник. / Б. С. Зіменковський, В. А. Музиченко // Кварт, 2009. – 402 с.

#### References:

1. **Lastuhin Y. O** Organic chemistry / Yu.O.Lastuhin, S.A.Voronov // Center Europe, Lviv, 2001. – 864 p.
2. **Hymycheskaya Encyclopedia.** Publishing House "Soviet Encyclopedia", 1990, Vol 2.
3. **Shvaykova M. D.** Toksykologicheskaya Chemistry / M. D.Shvaykova // М.: Medytsyna, 1975. – 378 p.
4. **Kramarenko Y.** Toxicological Chemistry / V. Kramarenko // К.: High School, 1995. – 423 p.
5. **Kramarenko Y.** Hymyko-toksykologicheskyy analysis. Workshop / V. F. Kramarenko // Kiev: High School, 1982. – 272 p.
6. **Baratov A. N.** Directory požharo-vzrivoopasnykh veshchestv and materials and sredstva s tushenyaya. – М.: Chemistry, 1990.
7. **Directory** project design "Danger substances and materials" Ed. Ryabov IV, p2, М.: Publishing House of Literature on construction, 1970.
8. **Shcherbyna O.M.** Reaktsiyi identify some fire extinguishing agents (halohenovuhlevodniv) / O. M. Scherbyna VV Popovich // Pozezna bezpeka. – 2003. – №3. – S.66-68.
9. **Bezeca R. Yu.** Zastosuvannya method of gas-liquid chromatography to analyze some halohenovuhlevodniv, members of the fire fighting / R Y Bezeca // Coll. Science. works "Problems and prospects of security of life", Lviv, LSU BC, 2008. – S.242-244.
10. **Zimenkovsky B. S** Bioorganic Chemistry. Textbook. / B. S. Zimenkovsky, V. A. Muzychenko // Quart, 2009. – 402 p.

