

**N.A. AVAGYAN, A.B. AMYAN, A.R. KIRAKOSYAN**  
**INVESTIGATING THE POLARIZATION OF ANTIMON**  
**ELECTROCHEMICAL PRECIPITATION**

The processing of waste acid batteries, is carried out by electrochemical refining of lead Pb alloys Pb-Sb. The antimony Sb has a negative effect in that process. For that purpose, it is required to carry out electrochemical investigations in such electrolytes, where this metal forms complex compounds.

**Keywords:** overvoltage, electrorefining, alloy, battery, recycling, current density, passivation.

УДК 544.723: (547.551+543.393)-414

**Г.О. ТОРОСЯН, В.А. ДАВТЯН**  
**УДАЛЕНИЕ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ВОДНОЙ**  
**СРЕДЫ И ДАЛЬНЕЙШИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ**

Изучены вопросы удаления и окислительного разложения сорбированных на цеолите фосфорорганических соединений – малатиона и армина. Проведены исследования по поведению малатиона и армина в щелочной среде, а также их взаимодействию с озоном. Это позволяет очистить сточные воды от малатиона и армина, а также почти полностью восстановить адсорбционную емкость применяемого для удаления вещества сорбента, в данном случае - цеолита. Разложение фосфорорганических соединений сопровождается выделением углекислого газа, а также образованием менее токсичных производных фосфорной кислоты. Сделан вывод, что цеолит способствует быстрому окислению фосфорорганических соединений.

**Ключевые слова:** удаление, окислительное разложение, фосфорорганическое соединение, малатион, армин, цеолит, щелочная среда, озон.

**Введение.** Множество исследовательских лабораторий во всем мире занимаются изысканием и внедрением лекарственных препаратов на основе фосфорорганических соединений (ФОС) [1]. Более давнюю традицию применения имеют сельскохозяйственные вспомогательные вещества – агрохимикаты, гербициды, пестициды, полученные на основе фосфорорганических соединений.

Однако широкое применение на практике ФОС обусловило возросшую опасность отравления ими. Усердно применяемые в сельскохозяйственных работах ФОС, такие как карбофос, метафос, тиофос, хлорофос, фосфамид и др., высокотоксичны для человека [2-4]. Также известно, что сильная токсичность и исключительно высокая биолого-физиологическая активность ФОС послужили основой для их применения в качестве отравляющих веществ [2-4].

Одновременно следует указать, что создание лекарственных препаратов на основе ФОС почти в 1,5 раза опережает рост числа лекарств без фосфора, например, для лечения от глаукомы, транквилизатора, для местного лечения инфекционно-воспалительно-аллергических заболеваний кожи и слизистых оболочек, оказывающих на опухоль антимиотическое действие [1].

С целью получения ценных источников потенциальных лекарственных препаратов интересным объектом для исследований являются соединения из семейства неантихолинэстеразных ФОС [1]. Такие вещества проявляют антидепрессивное и ноотропное свойства, позволяют получать эффективные биорегуляторы, например, биоантиоксиданты. Последние создают возможность для поддержания концентраций свободных радикалов в организме на безопасном уровне [1].

Фосфорорганические пестициды (ФОП) обладают комплексом свойств – высокой растворимостью, токсичностью, высокой подвижностью в окружающей среде и относятся к одним из самых распространенных загрязнителей сточных вод.

Несмотря на быстрое развитие новых методов удаления органических веществ из водных сред, наиболее целесообразным способом их очистки остаётся адсорбция. При выборе метода очистки было принято во внимание наличие на территории Республики Армения в настоящее время практически неиспользуемых промышленных запасов ценных естественных адсорбентов, полученных из отходов местных сельхозпродуктов, в частности, из плодовых косточек, а также цеолитов.

**Материалы и методы исследования.** Армин - жидкое вещество жёлтого цвета. Растворимость в воде - приблизительно 35 мг/л, 0,01% раствор представляет собой бесцветную прозрачную жидкость, pH 3,5...5,5.

Опыты проводились перемешиванием смеси твердого сорбента и водного раствора исследуемого вещества. Точно взвешенные порции сорбентов (1,0 г) вносили в определенные объемы водного раствора исследуемого вещества (100 мл), начальные концентрации которых варьировались. Смесь тщательно перемешивали на магнитной качалке в течение 6 ч, затем пробу отстаивали в течение 24 часов, далее фильтровали [3,4]. Количество осажденного вещества определено жидкостной хроматографией – разницей между концентрациями начального и конечного количества армина в водной среде.

**Подготовка алюмосиликатов.** В качестве адсорбентов использованы природные цеолиты Армении. Натуральный цеолит (клиноптилолит и морденит) был высушен в течение нескольких часов для удаления остатка воды при температуре 350...400°C. Н-морденит, клиноптилолит с солью аммония приготовлены согласно методике [5].

**Подготовка сельскохозяйственных отходов.** Скорлупа косточек хурмы и абрикоса предварительно очищалась от содержащихся в ней биоорганических примесей промыванием этиловым спиртом, затем подвергалась сушке и измельчению до 0,8...1,0 мм. Таким же образом были обработаны скорлупы ореховых.

**Подготовка углей.** Синтез активированных углей (АУ) проводился в лаборатории адсорбентов и наполнителей ИОНХ НАН РА. Для экспериментов использовалась измельченная скорлупа изучаемых косточек фракции 0,5...3,0 мм. Карбонизация проводилась в полулитровом корундовом тигле при температуре 300...700°C, продолжительностью процесса 1...3 ч в среде азота, а активация – в 300-миллилитровом кварцевом реакторе при температуре 700...1000°C, продолжительностью процесса 1...5 ч с использованием водяного пара и парогазовой смеси.

Хроматографические исследования проводились высокоэффективным жидкостным хроматографом (системы Water 486-detector, Water 600S-controller, Water 626-Pump) на колонке 250x4 мм микросферическими силикагелевыми сорбентами на поверхности, скорость потока мобильной фазы - 1 мл/мин. Детектор УФ-254 нм.

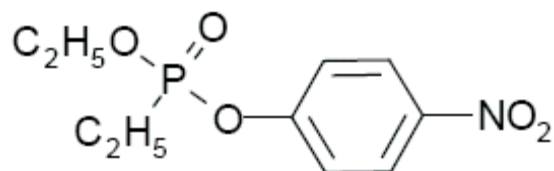
УФ спектр 30% - ного водного раствора малатиона имеет максимумы поглощения в области 302, 340 и 398,5 Å.

Остаточная концентрация определялась количеством загрязняющего вещества в воде после адсорбции. При расчетах остаточной концентрации учтено поглощенное количество воды. Ранее было показано, что наибольшей активностью обладают сорбенты, приготовленные из скорлупы грецкого ореха, а также активированные угли, приготовленные из сливовых косточек и грецкого ореха [3].

**Результаты и их обсуждение.** Изучено выделение фосфорорганических эфиров из водной среды на примере армина (эфир фосфорной кислоты). Исследована адсорбционная способность модифицированных природных цеолитов, а также сельскохозяйственных отходов - фруктовых косточек и активированного угля, полученных на их основе. На основании проведенных исследований произведен выбор оптимального сорбента для выделения армина из водной среды.

Полученные результаты могут послужить основанием для дальнейших исследований по селективному определению эфиров фосфорной кислоты хроматографическими методами. Это откроет также возможность, с токсикологической точки зрения, идентифицировать и количественно определять фосфорорганические соединения, что является важной общей задачей судебной химии.

В настоящей работе приведены результаты исследований по химическому обезвреживанию армина – этилового эфира пара-нитрофенилового эфира этилфосфоновой кислоты. Исследовано выделение армина из водной среды:



Препараты этой группы обладают сильной антихолинэстеразной активностью и являются необратимыми ингибиторами холинэстеразы. Армин как вещество антихолинэстеразного действия применяют при глаукоме. По силе действия он во много раз превосходит пилокарпин, поэтому в глазной практике армин назначают в разведении 1 : 20 000, но и в этой концентрации он вызывает часто больший эффект, чем 1% раствор пилокарпина.

С целью нахождения активного сорбента для очистки вод от армина изучены следующие сорбенты, которые ранее показали более высокую активность при адсорбции органических веществ из водной среды [3-6]. Проведены предварительные кинетические исследования по адсорбции на следующих сорбентах (табл.):

1. Косточки абрикоса - **1.**
2. Косточки хурмы - **2.**
3. АУ от абрикосовых косточек - **3.**
4. АУ от косточек хурмы - **4.**
5. Н-клиноптилолит - **5.**
6. Н-морденит - **6.**

*Таблица*

*Адсорбция армина на сорбентах 1-6*

| Конц.армина,<br>мг/л | Адсорбция армина на углях, мг/г |       |       |       |       |       |
|----------------------|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                      | 1                               | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     |
| 0,25                 | 0,002                           | 0,003 | 0,009 | 0,012 | 0,019 | 0,022 |
| 0,50                 | 0,004                           | 0,006 | 0,035 | 0,038 | 0,064 | 0,071 |
| 1,25                 | 0,010                           | 0,015 | 0,060 | 0,072 | 0,120 | 0,142 |
| 2,50                 | 0,018                           | 0,023 | 0,120 | 0,164 | 0,185 | 0,232 |
| 3,50                 | 0,025                           | 0,032 | 0,145 | 0,216 | 0,245 | 0,285 |

Установлено, что адсорбция армина в случае АУ более высока, чем в случае необугленных косточек. Адсорбционная способность Н-цеолитов более высокая.

Такое протекание процесса связано с тем, что удельная поверхность неактивированного сорбента значительно уступает удельной поверхности активированного угля. Данные физико-химических параметров сорбентов приведены в [3-6]. На основании полученных данных было также сделано предположение, что имеет место физическая адсорбция под воздействием вандерваальсовских сил, а адсор-

бционная активность сорбента повышается в зависимости от удельной поверхности и размера молекулы адсорбата.

Деструктивное окисление пестицидов связано с участием в реакции сильных окислителей, таких как хлор, озон, перекись водорода и др. Известно, что хлор в качестве реагента для обезвреживания ФОП не представляет интереса, так как с одними не реагирует, с другими образует более токсичные соединения. Более перспективным реагентом для деструкции ФОП является озон. При правильном подборе режима окисления другие окислители, также как перманганат калия и диоксид марганца, неэффективны.

Известно, что основными реакциями распада ФОП в окружающей среде являются окисление и гидролиз [7-9].

Известно также, что на скорость гидролиза оказывают влияние следующие факторы: характер заместителей, изменение pH и температуры, присутствие различных катализаторов и растворителей. Необходимо отметить, что малатион стабилен при pH 5,0...7,0, в то время как быстро распадается в щелочных средах – pH больше 7. Гидролиз - главный путь деградации малатиона в щелочных условиях - проходит через расщепление сложноэфирной связи. Половина малатиона деградируется в этих условиях от 0,2 при pH 0.8 до 21 недели при pH 6.0.

Согласно результатам наших исследований, щелочное расщепление малатиона включает в себя образование малатион монокислоты, малатион дикислоты, диметокситиофосфорилтиола, диметокситиофосфорилтиола. Изучение кинетики и продуктов гидролиза позволило установить, что щелочной гидролиз ФОП протекает с разрывом связи фосфор-кислород (сера), в то время как при кислотном гидролизе преимущественно имеет место расщепление углерод-кислородного (серного) фрагмента.

При разложении сорбированного на цеолите малатиона образуется О,О-диметилдитиофосфорная кислота, о чем можно судить по окраске при реакции с ионами меди [9]. Быстрое разрушение малатиона, а также его окисленной формы – малаоксона связано с гидролитическим расщеплением сложноэфирной связи, что обуславливает и меньшую токсичность.

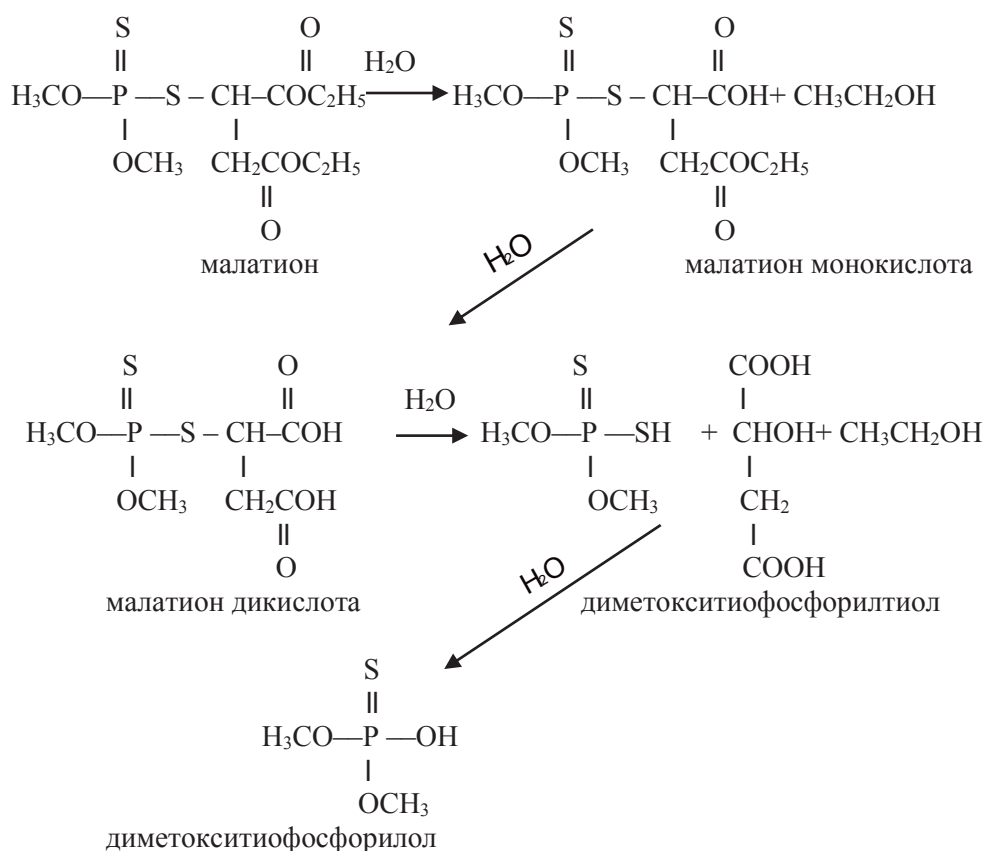
Метаболизм малатиона в организме животных приводит к образованию продуктов гидролиза – диэтилтиосукциновой кислоты (янтарной) – моноэтилового эфира той же кислоты - тиоянтарной кислоты (после гидролиза по углерод-серной связи) в маликовую кислоту, что далее входит в реакцию с разными молекулами в организме. Второй путь - это окисление, что превращает малатион последовательно в малаоксон - малаоксомонокислоту - малаоксон дикарбоновую кислоту - фумаровую кислоту.

В малатионе есть также удобные места для окисления – тионовая сера, меркапто группа. Ранее для окисления малатиона применяли надуксусную кислоту в безводном хлороформе или в концентрированной азотной кислоте.

Однако в последнем случае образовывалось множество примесей, протекали побочные реакции, их окисление заходило бы слишком далеко.

Окисление малатиона приводит к его кислородному аналогу – малаоксону, который обнаруживается как загрязняющее вещество при производстве малатиона, а также при окислении малатиона в воздухе и в земле. Фосфотиолатная связь в малаоксоне более восприимчива к гидролизу, чем аналогичная связь фосфодитиоатного эфира в малатионе.

### Щелочное расщепление малатиона



Изучение озонирования выделенного малатиона проведено в течение 3 часов с наблюдением выделяющегося  $\text{CO}_2$  и сравнением инфракрасного спектра (ИК) оставшейся органической части с ИК спектром исходного малатиона. Полное прекращение выделения газа, а также исчезновение ИК спектральных данных малатиона свидетельствуют о полном окислении пестицида. Полное окисление сорбированного на цеолите малатиона проходит быстрее окисления свободного малатиона в изучаемых нами условиях.

**Выводы.** На основании проведенных исследований произведен выбор оптимального сорбента для выделения малатиона и армина из водной среды, т.е. адсорбцию фосфорорганических соединений из водной среды удобно провести на модифицированных цеолитах или же на активированных углях, полученных из фруктовых косточек.

Окислению фосфорорганических соединений способствует цеолит как гетерогенный катализатор.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Гараев Р.С.** Изыскание новых лекарственных средств в рядах ФОС// Казанский медицинский журнал.- 2009.- Т. 89, N.5.- С.585-590.
2. **Доника А.Д., Ильин В.Я.** Основы токсикологии токсичных химических веществ - Волгоград, 2009.-125с.
3. Справочник по пестицидам (токсико-гигиеническая характеристика). Выпуск 1/ Под редакцией академика РАМН В.Н. Ракитского.-М.: Издательство "Агрорус", 2011.- 960с.
4. Государственный каталог пестицидов и агрохимикатов, разрешенных к применению на территории Российской Федерации, 2013. Министерство сельского хозяйства России (Минсельхоз России), 2013.
5. Использование сельхозотходов в качестве сорбента для удаления органических веществ из водных растворов / **Г.О. Торосян, Г.Ф. Галстян, А.Р. Алексанян и др.**// Химия и химическая технология.- 2008.-Том 51, вып.12.- С. 99-101.
6. **Торосян Г.О., Давтян В.А., Галоян А.М., Арутюнян С.А.** Очистка сточных вод от органических загрязнителей //Известия аграрной науки.- 2008.- Том 6, N 4.- С. 36-40.
7. **Мельников Н.Н., Волков А.И., Короткова О.А.** Пестициды и окружающая среда. - М.: Химия, 1977.- С. 234.
8. **Клисенко М.А., Гиренко Д.Б., Лейка З.А.** Исследование кинетики гидролиза фосфонатов в водной среде. -М.: Агрохимия, 1985. -5.- С.87-92.
9. Degradation of some bio recalcitrant pesticides by homogeneous and heterogeneous photocatalytic ozonation /**M. Farre, M.Franch, S.Malato, et al** // Chemosphere.- 2005.-58.- P. 1127-1132.

Գ.Հ. ԹՈՐՈՍՅԱՆ, Վ.Ա. ԴԱՎԹՅԱՆ

**ՖՈՍՖՈՐՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՀԵՌԱՑՈՒՄԸ ԶՐԱՅԻՆ  
ՄԻՋԱՎԱՅՐԻՑ ԵՎ ՀԵՏԱԳԱ ՓՈԽԱԿԵՐՊՈՒՄՆԵՐԸ**

Ուսումնասիրվել է ֆոսֆորօրգանական միացությունների հեռացման գործընթացը ջրային միջավայրից և ցեոլիտների վրա սորբված նյութերի հիմնային ու օքսիդացմամբ քայքայումը: Դա թույլ է տալիս մաքրել հոսքաջրերը մալաթիոնից և արմինից, ինչպես նաև ամբողջությամբ վերականգնել սորբենտի, տվյալ դեպքում ցեոլիտի ադսորբման ունակությունը: Ֆոսֆորօրգանական միացությունների քայքայումն ուղեկցվում է ածխաթթու գազի անջատմամբ և առավել քիչ թունավոր միացությունների առաջացմամբ: Եզրակացվել է, որ ֆոսֆորօրգանական միացությունների արագ օքսիդացմանը նպաստում է ցեոլիտը:

**Առանցքային բառեր.** հեռացում, օքսիդացնող քայքայում, ֆոսֆորօրգանական միացություններ, մալաթիոն, արմին, ցեոլիտ, հիմնային միջավայր, օզոն:

G.H. TOROSYAN, V.A. DAVTYAN

**REMOVAL OF ORGANOPHOSPHOROUS COMPOUNDS FROM AQUEOUS  
SOLUTIONS AND FURTHER CONVERSIONS**

The removal and oxidative degradation of the adsorbed on zeolite phosphorus-organic compounds – malathion and armin are studied. An investigation on the behavior of malathion and armin in an alkaline medium, as well as this interaction with ozone is introduced. This allows to clean the sewage of malathion and armin and also almost completely restore the adsorption capacity of zeolite used for removing the substance. The phosphorus-organic compounds' decomposition is accompanied by the release of carbon dioxide, as well as the formation of less toxic derivatives of malathion. It is concluded that zeolite promotes the rapid oxidation of phosphorus-organic compounds.

**Keywords:** removal, oxidative degradation, organophosphorous compounds, malathion, armin, zeolite, alkaline medium, ozone.