

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»**

ХІМІКО -ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ
(повна назва інституту/факультету)

**КАФЕДРА ТЕХНОЛОГІЇ НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН
ТА ЗАГАЛЬНОЇ ХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ**
(повна назва кафедри)

«На правах рукопису»
УДК 661.842.532+668.8

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри
_____ Толстопалова Н.М.
(підпис) (ініціали, прізвище)

“ ____ ” _____ 20__ р.

Магістерська дисертація

на здобуття ступеня магістра

зі спеціальності 8.05130101 Хімічні технології неорганічних речовин
(код і назва)

на тему: Деструктивне видалення фармацевтичних сполук зі стічних вод

Виконав (-ла): студент (-ка) 2 курсу, групи ХН-31 м
(шифр групи)

Федоренко Ольга віталіївна
(прізвище, ім'я, по батькові)

_____ (підпис)

Науковий керівник ас., к.т.н Крimeць Г.В.

(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали) _____

(підпис)

Консультант Охорона праці

та безпека в надзвичайних ситуаціях к.т.н., доц. Полукаров Ю.О.

(назва розділу)

(науковий ступінь, вчене звання, прізвище, ініціали)

_____ (підпис)

(назва розділу)

(науковий ступінь, вчене звання, прізвище, ініціали)

(підпис)

Рецензент

_____ (посада, науковий ступінь, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

(підпис)

Засвідчую, що у цій магістерській дисертації
немає запозичень з праць інших авторів без
відповідних посилань.

Студент _____
(підпис)

Київ – 2015 рік

Національний технічний університет України

“Київський політехнічний інститут”

Факультет хіміко-технологічний

(повна назва)

Кафедра технології неорганічних речовин та загальної хімічної технології

(повна назва)

Освітньо-кваліфікаційний рівень магістр

Напрямок підготовки 6.051301 Хімічна технологія

(шифр і назва)

Спеціальність 8.05130101 Хімічні технології неорганічних речовин

(шифр і назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ

в/о зав.кафедри ТНР та ЗХТ

Толстопалова Н.М. _____

(прізвище ініціали)

(підпис)

“ ____ ” _____ 201__ р.

З А В Д А Н Н Я

НА МАГІСТЕРСЬКУ ДИСЕРТАЦІЮ СТУДЕНТУ

Федоренко Ользі Віталіївні

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема дисертації Деструкція фармацевтичних сполук у стічній воді

Науковий керівник _____ ас., к.т.н., Крimeць Г.В. _____,

(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом по університету від “ ____ ” _____ 201__ року № ____

2. Строк подання студентом дисертації “30” травня 2015 р.

3. Об'єкт дослідження основні технологічні та теоретичні аспекти процесів очищення води, забрудненої сульфатами та тетрацекліном.

4. Предмет механізм деструкції фармацевтичних сполук у стічній воді під впливом розширених окисних процесів

5. Перелік питань, які потрібно розробити теоретично обґрунтувати вибір методу очищення води забрудненої фармацевтичними субстанціями; встановити раціональні умови для проведення процесу деградації органічних сполук; встановити механізм розщеплення токсичних сполук.

6. Перелік ілюстративного матеріалу презентація: предмет і об'єкт дослідження, основні методики, результати експерименту та їх математична обробка, висновки.

7. Орієнтований перелік публікацій 2 статті, 3 тези доповіді на конференціях

8. Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	Завдання прийняв
Охорона праці	к.т.н., доц. Полукаров Ю.О.		

7. Дата видачі завдання “2”лютого 2015 р.

Керівник ас., к.т.н., Крimeць Г.В.,

(підпис)

Студентка Федоренко О.В.

(підпис)

“ ____ ” _____ 201__р.

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації (пошукові і попередні дослідження за темою магістерської дисертації проведені протягом першого семестру 2014/2015 рок)	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1	Огляд сучасного стану проблеми стічної води забрудненої фармацевтичними сполуками	18.02.2015	
2	Вивчення основних методів очищення води від фармацевтичних сполук	25.02.2015	
3	Дослідження Advanced Oxidation Processes (AOPs). Розробка дослідної установки.	4.03.2015	
4	Підбір методик аналізу	13.03.2015	
5	Дослідження деструкції сульбактаму під впливом розширених окисних процесів	16.03.2015	
6	Дослідження процесу деградації тетрацикліну під впливом розширених окисних процесів	15.04.2015	
7	Вивчення впливу додаткових умов на процес деструкції сульбактаму та тетрацикліну	12.05.2015	
8	Представлення попереднього варіанту магістерської дисертації.	28.05.2015	
9	Передзахист. Рецензування роботи.	5-18.06.2015	
10	Захист магістерської дисертації.	23-25.06.2015	

Студент _____ Федоренко О.В.

(підпис)

(прізвище та ініціали)

Науковий керівник роботи _____ Кринець Г.В.

(підпис)

(прізвище та ініціали)

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка: 135 стор., 54 рис., 12 табл., 30 посилань.

Об’єкти дослідження – основні технологічні та теоретичні аспекти процесів очищення води, забрудненої токсичними речовинами.

Предмет дослідження – механізм і закономірності очищення забруднених вод.

Методи дослідження – експериментальний, використовувалися спектральні та хімічні методи аналізу.

Мета роботи – розроблення технології видалення з води токсичних речовин, яка включає в себе дослідження AOPs (Advanced Oxidation Processes), вплив різних параметрів процесу, обґрунтування і виявлення закономірностей процесу окиснення сульбактаму і тетрацикліну.

Новизна роботи – вперше запропоновано і теоретично обґрунтовано технологічні параметри процесу очищення вод, забруднених токсичними речовинами з використанням модифікованих AOPs процесів, на основі O_3/UV .

За результатами проведених досліджень підготовлено тези на II Міжнародну науково-практичну конференцію “Хімічна технологія: Наука, технологія та виробництво” (27-29 листопада 2014 р.), XIII Міжнародну студентську науково-практичну інтернет-конференцію “Innovations in science and technology” (1-10 грудня 2014 р.), VII Міжнародну науково-технічну конференцію студентів, аспірантів та молодих вчених “Хімія та сучасні технології” (27-29 квітня 2015 р.), наукову статтю до науково-технічного журналу “ОБ БАРОИ ЊАЁТ” (24 квітня 2015 р.).

СТІЧНА ВОДА, ФАРМАЦЕВТИЧНІ РЕЧОВИНИ, СУЛЬБАКТАМ, ТЕТРАЦИКЛІН, AOPs, ОЗОНУВАННЯ, УФ-ВИПРОМІНЮВАННЯ, ДЕГРАДАЦІЯ.

РЕФЕРАТ

Пояснительная записка: 135 с., 54 рис., 12 табл., 30 ссылок.

Объекты исследования - основные технологические и теоретические аспекты процессов очистки воды, загрязненной токсичными веществами.

Предмет исследования - механизм и закономерности очистки загрязненных вод.

Методы исследования - экспериментальный, использовались спектральные методы анализа.

Цель работы - разработка технологии удаления из воды токсичных веществ, которая включает в себя исследования AOPs (Advanced Oxidation Processes), влияние различных параметров процесса, обоснование и выявление закономерностей процесса окисления сульфактама и тетрациклина

Новизна работы - впервые предложено и теоретически обоснованы технологические параметры процесса очистки вод, загрязненных токсичными веществами с использованием модифицированных AOPs процессов, на основе O_3/UV .

По результатам проведенных исследований подготовлено тезисы на II Международную научно-практическую конференцию “Химическая технология: Наука, технология и производство” (27-29 ноября 2014 г.), XIII Международную студентскую научно-практическую интернет-конференцию “Innovations in science and technology ” (1-10 декабря 2014 г.), VII Международную научно-техническую конференцию студентов, аспирантов и молодых ученых “Химия и современные технологии” (27-29 апреля 2015 г.), научную статью в научно-технический журнал “ОБ БАРОИ ЊАЁТ” (24 апреля 2015 г.).

СТОЧНАЯ ВОДА, ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА, СУЛЬБАКТМ, ТЕТРАЦИКЛИН, AOP_s, ОЗОНИРОВАНИЕ, УФ- ИЗЛУЧЕНИЕ, ДЕГРАДАЦИЯ.

ABSTRACT

Explanatory note: 135 c., 54 fig. 12 tab. 30 references.

Objects of research - basic technological and theoretical aspects of the water contaminated with toxic substances.

The subject of research - the mechanism and patterns of contaminated water.

Method of research - experimental, used spectral analysis techniques.

Purpose of study - to develop technologies remove water from toxic substances, which includes research AORs (Advanced Oxidation Processes), the effect of various process parameters, study and identification of patterns of process of oxidation sulbactam and tetracycline.

The novelty of the work - first proposed and theoretically grounded technological parameters of cleaning water contaminated with toxic substances using the modified AORs processes based on O₃/UV.

The results of conducting research was prepared theses to II International scientific-practical conference “Chemical technology: Science, technology and production” (27-29 November 2014), XIII International student scientific-practical internet-conference “Innovations in science and technology ” (1-10 December 2014), VII International scientific-technical conference of students, aspirants and young scientists “Chemistry and modern technology” (27-29 April 2015), scientific article to scientific-technical journal “ОБ БАРОИ ЊАЁТ” (24 April 2015 p.).

WASTEWATER, PHARMACEUTICAL SUBSTANCES, SULBACTAM,
TETRACYCLINE, AOR_s, OZONATION, ULTRAVIOLET RADIATION
DEGRADATION.

Перелік умовних позначень, символів, одиниць, скорочень і термінів

№	Найменування	Позначення	Одиниці вимірювання
1	Розширені окисні процеси (Advanced Oxidation Processes)	AOPs	
2	Водневий показник	pH	
3	Концентрація	C	моль/дм ³
4	Температура	T	°C
5	Сульбактам	S-m	
6	Тетрациклін	TC	
7	Хімічне споживання кисню	XCK	мг/дм ³
8	Загальний органічний вуглець	TOC	мг/дм ³
9	Ядерно магнітний резонанс	ЯМР	
10	Оптична густина	ABS	

ЗМІСТ

	стор.
1 Сучасний стан проблеми	14
1.1 Фармацевтичні сполуки (антибіотики)	15
1.1.1 Вплив антибіотиків на навколишнє середовище	18
1.1.2 β -лактамні антибіотики	20
1.1.3 Тетрацикліни	21
2 Методи очищення води від фармацевтичних сполук	23
2.1 Традиційні методи очищення	23
2.1.1 Біологічна очистка	23
2.2 Окисні процеси	23
2.2.1 Хлорування	23
2.3 Адсорбційні процеси	25
2.4 Мембранні процеси	26
2.4.1 Зворотній осмос, нано- і ультрафільтрація	27
2.5 Розширені процеси окиснення (Advanced oxidation process)	28
2.5.1 Озонування	30
2.5.2 Озон/UV-випромінювання	31
2.5.3 Озон/пероксид водню	32
2.5.4 Реактив Фентону і фото-Фентон.	33
2.5.5 Фотокаталітичні системи	35
2.5.6 Електрохімічне очищення стічної води	39
2.6 Комбіновані процеси	40
2.7 Advanced Oxidation Processes (AOPs)	42
3 Методологія дослідження	44

3.1	Матеріали дослідження	44
3.2	Методи дослідження.....	45
3.2.1	Спектральні методи дослідження.....	45
3.2.2	Визначення рН середовища	47
3.2.3	Хімічне споживання кисню (ХСК).....	47
3.2.4	Визначення загального органічного вуглеця (ТОС)	49
3.2.5	Хроматографічні методи	49
3.3	Експериментальна установка	Ошибка! Закладка не определена.
4	Дослідження процесів вилучення сульбактаму	Ошибка! Закладка не определена.
4.1	Перевірка можливості використання різних комбінацій AOPs	Ошибка! Закладка не определена.
4.2	Комбінація O ₃ /UV	Ошибка! Закладка не определена.
4.2.1	Дослідження процесу деструкції моделей, які приготовані на водопровідній воді	Ошибка! Закладка не определена.
4.2.2	Додаткові умови процесу O ₃ /UV	Ошибка! Закладка не определена.
4.3	Вилучення сульбактаму у присутності каталізаторів	Ошибка! Закладка не определена.
4.3.1	Сульфат заліза	Ошибка! Закладка не определена.
4.3.2	Оксид титану IV – TiO ₂	Ошибка! Закладка не определена.
4.4	Балансовий дослід.....	Ошибка! Закладка не определена.
5	Дослідження процесу вилучення тетрацикліну	Ошибка! Закладка не определена.
5.1	Видалення тетрацикліну при різних умовах AOPs	Ошибка! Закладка не определена.

5.2	Деградація тетрацикліну при використанні комбінації O_3/UV	Ошибка! Закладка не определена.
5.3	Деструкція моделі тетрацикліну, яка приготована на водопровідній воді	Ошибка! Закладка не определена.
5.4	Додаткові умови процесу	Ошибка! Закладка не определена.
6	Охорона праці та безпека в надзвичайних ситуаціях.....	55
6.1	Виявлення та аналіз шкідливих і небезпечних факторів. Заходи з охорони праці.....	55
6.1.1	Повітря робочої зони	55
6.1.2	Освітлення робочої зони	59
6.1.3	Захист від шуму та вібрації	60
6.1.4	Електробезпека.....	60
6.2	Безпека в надзвичайних ситуаціях	62
6.2.1	Атестація робочих місць	62
6.2.2	Безпека проведення експериментальної частини НДР	64
6.2.3	Пожежна безпека.....	65
6.2.4	Аналіз небезпеки об'єкта	67
	Висновки	71
	Перелік посилань.....	73
	Додаток А.....	77
	Додаток Б.....	80
	Додаток В	82

ВСТУП

Забруднення навколишнього середовища, в тому числі джерел водопостачання, являє собою реальний фактор, що чинить істотний негативний вплив на здоров'я людини. З усіх забруднювачів особливе місце займають фармацевтичні препарати, які викликають забруднення навколишнього середовища. Антибіотики займають важливе місце, у зв'язку з їх високими об'ємами використання, як у ветеринарії так і в медицині.

Потрапивши у водойму, органічні речовини частково розчиняються у воді, частково опускаються на дно водойми, де з них формується органічна біомаса донного мулу, яка піддається безперервному розкладанню гнильними бактеріями і грибками. При розкладанні, органічні речовини інтенсивно забирають з води розчинений кисень, виділяючи у воду продукти розпаду - поживні (біогенні) елементи азоту, фосфору. Надлишок у водоймі органічних речовин і поживних елементів призводить спочатку до порушення біологічної рівноваги і придушення біологічного самоочищення водойми, а потім до зміни типу екосистеми ставка чи озера на евтрофних - тобто до заболочування.

При надлишку органічної речовини у воді утворюються стійкі органо-мінеральні комплекси з важкими металами, на окислення яких витрачається значна частина розчиненого у воді кисню - виникає кисневий дефіцит, що вкрай негативно впливає на цінні породи риб, приводить більш активного виділення ряду речовин, у тому числі фосфору.

Технологічні процеси, які традиційно використовуються для очищення виробничих стічних вод, не задовольняють вимогам охорони навколишнього середовища та не призводять до повного знешкодження токсичних інгредієнтів, що містяться в стічних водах. Воду широко використовують як сировину, інгредієнт і розчинник у процесах технологічної обробки і виробництві, а також як компонент у складі лікарських препаратів, активних фармацевтичних інгредієнтів (АФІ), проміжних продуктів та аналітичних реактивів

Особливими об'єктами дослідження є основні технологічні та теоретичні аспекти процесів очищення води, забрудненої токсичними речовинами.

Основні задачі роботи :

- теоретично обґрунтувати вибір методу очищення води забрудненої токсинами;
- встановити раціональні умови для проведення процесу деградації органічних сполук;
- встановити механізм розщеплення токсичних сполук.

Метою роботи є розроблення технології видалення з води токсичних речовин, яка включає в себе дослідження AOPs (Advanced Oxidation Processes), вплив різних параметрів процесу, обґрунтування і виявлення закономірностей процесу окиснення.

1 СУЧАСНИЙ СТАН ПРОБЛЕМИ

Наявність антибіотичних сполук у водному середовищі викликає зростаюче занепокоєння, у всьому світі. Так дослідження, проведені Інститутом колоїдної хімії та хімії води Національної Академії наук України, показали, що питна вода, що поставляється населенню, містить велику кількість різноманітних фармацевтичних препаратів, включаючи антибіотики, статеві гормони, заспокійливі і антисудорожні препарати, знеболюючі, а також багато інших, які відпускаються тільки за рецептом лікаря.

Шляхи потрапляння таких препаратів в воду різноманітні. Зокрема за рахунок того, що люди приймають ліки, частина з них засвоюється організмом, а те, що не засвоїлося, а це приблизно до 70% споживаних ліків, виводиться природним шляхом, без зміни свого хімічного складу і відповідно потрапляють в каналізацію. Стічні води, проходять традиційну очистку і знову потрапляють в річки або озера, звідки і поповнюються ресурси питної води.

Відпрацьована муніципальна система очистки побутових стоків нездатна видалити з води фармацевтичні препарати. Крім того, експерти встановили, що додавання у воду хлору та його сполук, як стандартна процедура при очищенні води, навпаки, підсилює токсичність деяких лікарських засобів, що містяться у воді [1].

Іншим важливим джерелом забруднення є прямий випуск ветеринарних антибіотиків на основі застосування в аквакультурі. Неправильна утилізація не використовуваних/залишків використовуваних препаратів, які безпосередньо скидаються в мережі міської каналізації, відходи стічних вод від виробництв або аварійних розливів в процесі виробництва також можна розглядати в якості можливих точок забруднення води антибіотиками. Накопичення і збереження антибіотиків в навколишньому середовищі може призвести до шкідливих наслідків у водних або земних екосистемах, навіть при низьких рівнях концентрації [2].

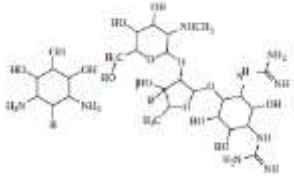
Як уже згадувалося вище, більшість звичайних станцій очищення стічних вод та підготовки питної води не призначені для очищення вод, що містять високе

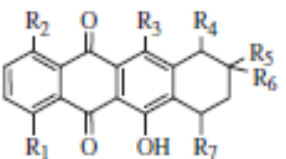
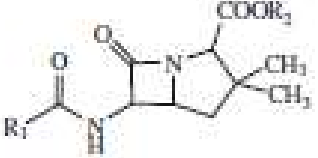
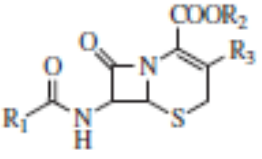
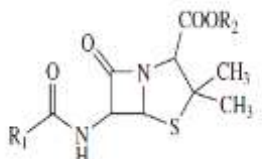
число специфічних забруднюючих речовин [3]. Таким чином, практичні та економічні рішення повинні бути досягнуті для того, щоб знизити кількість антибіотиків, що скидаються в навколишнє середовище. Може бути використаний широкий спектр хімічних і фізичних методів для видалення органічних сполук, наприклад, хімічне окиснення і біодеградація (деструктивні методи), адсорбція, рідинна екстракція і мембранні методи. Залежно від концентрації забруднюючих речовин у стічних водах і вартості процесу, можуть бути вибрані різні методи.

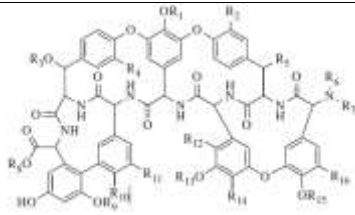
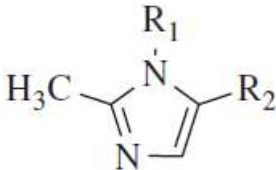
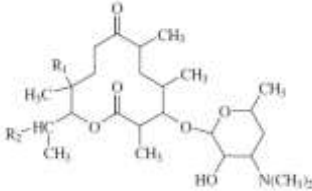
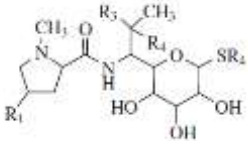
1.1 Фармацевтичні сполуки (антибіотики)

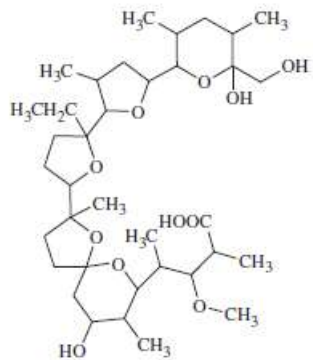
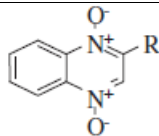
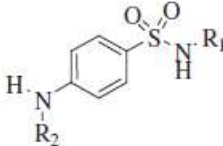
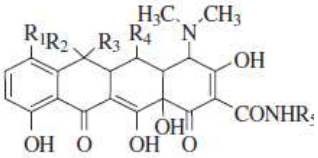
Антибіотики – це група природних або напівсинтетичних органічних речовин, здатних руйнувати мікроби або пригнічувати їх розмноження. Традиційно антибіотики визначаються як хімічні сполуки, які інгібують ріст інших мікроорганізмів. Тим не менш, термін "антибіотик" був розширений для антибактеріальних, противірусних, протигрибкових та протипухлинних сполук. Більшість з цих речовин мають мікробне походження, але вони можуть бути також напівсинтетичні або повністю синтетичні. Антибіотики можуть бути розділені на декілька класів, залежно від різних критеріїв: спектр, механізм дії або хімічна структура (таблиця 1.1).

Таблиця 1.1 – Основні класи антибіотиків

Клас	Структура	Види	Структурна формула
аміноглікозиди	Складається з 2х або більше амінокислот цукру, з'єднаних глікозидним зв'язком з гексоз ядрами препаратів. Структура цих антибіотиків отримують з цих двох молекул.	гентаміцин (гарамицин), стрептоміцин, канаміцин, мономіцин, неоміцин, тобраміцин (Тобр), сізоміцин- - напівсинтетичні аміноглікозиди амікацин (амікін), спектиноміцин, нетилміцин (нетіллін).	

Продовження таблиці 1.1			
Антрацикліни	Вони є структурно гліколізованими тетрациклінами	протипухлинні антимікробні препарати карміноміцина, доксорубіцин, акларубіцин, рубомицин.	
Карбапенеми β-лактами	Вони є структурно дуже близькі до пеніцилінів, але атом сірки в структурі був замінений атомом вуглецю.	іміпінем і меропенем (Мерон). Іміпінем використовується тільки в поєднанні зі специфічним інгібітором ниркової дегідропептидази - циластатином.	
Цефалоспорини	Вони володіють цефем ядром, до якого пов'язані два бічні ланцюга: один етерифікованої групу карбамату (R1), а інший з'єднаний з ядром (R3). напівсинтетичні і природні антибіотики, які продукувати на основі 7-аміноцефалоспоринової кислоти і містять цефемовое (теж бета-лактамі) кільце.	Вони поділяються на препарати: - <i>першого покоління</i> : цефалотин, цепорин, цефалексин- - <i>другого покоління</i> : цефамезін, цефазолін (кефзол), цефамандол (мандол) - - <i>третього покоління</i> : цефотаксим (клафоран), цефуроксим (кетоцеф), цефуроксим аксетил (зиннат), цефтазидим (фортум), цефтриаксон (лонгацеф) - - <i>четвертого покоління</i> : цефпіром (Кейт, цефром), цефепім.	
Пеніциліни	напівсинтетичні і природні антибіотики, молекула яких включає 6-амінопеніциланової кислоти, що складається з двох кілець тіазолідонового і бета-лактаміного, до якого приєднаний бічний ланцюг.	Серед пеніцилінів виділяють: - амінопеніцилінів (ампіцилін, амоксицилін, бекампіцилін), - биосинтетические (пеніцилін G бензилпенициллин), - напівсинтетичні - пеніциліни (метицилін, оксацилін, флоксацилін, флуоксацилін, діклоксацилін), головна перевага яких полягає в стійкості до мікробних бета-лактамаз, в основному, стафілококковим.	

Продовження таблиці 1.1			
Глікопептиди	Вони складаються з вуглеводних залишків (глікани), ковалентно приєднаних до бічних ланцюгів амінокислоти. Містять у своїй молекулі заміщені пептидні сполуки.	До цієї групи відносять: тейкопланін (Таргоцид), ванкоміцин (ванкацин, діатрацин), даптоміцином.	
Імідазоли	алкалоїд, органічна гетероциклічна сполука, п'ятичленний цикл з двома атомами азоту і трьома атомами вуглецю в циклі.	кетоконазол, клотримазол, еконазол, міконазол, біфоназол	
Макроліди	Вони високо заміщені моноциклічні лактони з 1 або більше глікозидними сахарами прикріплених до гідроксильних груп. Лактонові кільця, як правило, 12, 14 або 16-членні. своїй молекулі містять макроциклічне лактоновое кільце, яке пов'язане з вуглеводними залишками одним або кількома.	Серед них виділяють: олеандоміцин, еритроміцин, азитроміцин (сумамед), рокситроміцин (рулід), кларитроміцин (коаліціада), диритромицин, спіраміцин.	
Лінкозаміди	Вони невелике сімейство антибіотиків, які мають структури типу вуглеводні.	До них відносять кліндаміцин і лінкоміцин.	

Продовження таблиці 1.1			
Поліпептиди	Вони являють собою полімери, утворені з зв'язаних α -амінокислот, містять у своїй молекулі залишки поліпептидних сполук	До цієї групи відносять: бацитрацин, грамицидин, колістин, поліміксини М і В.	
Похідна хіноксалін	Структура містить бензольні кільце і кільце похідне піразину.	(хіноксидин, діоксидин	
Сульфаніламід	Вони характеризуються сульфонільними групами, які включені до аміногрупи.	сульфадимезин, етазол, етазол-натрій, уросульфам, сульфацил-натрій, сульфадіазин, сульфаметоксазол, сульфаметрол, сульфадиметоксин, сульфаметрол, сульфален	
Тетрацикліни	Ці антибіотики містять октагідронафацинонове кільцевий скелет, що складається з 4 конденсованих кілець.	До них відносять: -напівсинтетичні тетрацикліни: хлортетрін, метациклин, доксициклін (вібрамицин), ролітетраціклін, міноциклін - природні тетрацикліни тетрациклін, окситетрациклін (клініміцин).	

1.1.1 Вплив антибіотиків на навколишнє середовище

Ефективність методів знешкодження органічних і біологічних сполук у воді по відношенню до фармацевтичних препаратів (біодеградації, коагуляція, седиментація) часто низька або дуже низька. Будучи стійкими, антибіотики проходячи декілька стадій очистки, не видаляються повністю і накопичуються в навколишньому середовищі. Надмірна концентрація цих сполук у навколишньому середовищі призводить до пошкодження мікрофлори і фауни, а за низької їх

концентрації має місце розвиток в навколишньому середовищі стійких до антибіотиків бактерій [2].

При надлишку органічної речовини у воді утворюються стійкі органо-мінеральні комплекси з важкими металами, на окислення яких витрачається значна частина розчиненого у воді кисню - виникає кисневий дефіцит, що вкрай негативно впливає на цінні породи риб, приводить до більш активного виділення ряду речовин, у тому числі фосфору.

Вживання такої води призводить до накопичення фармацевтичних молекул в організмі людини, і як наслідок може впливати на периферійну систему та викликати швидке привикання бактерій, яке затрудняє подальше лікування.

У 2008 році агентство Associated Press опублікувало серію статей про дослідження фармацевтичних забрудників у питній воді. Журналісти провели дослідження водопостачання для 24 великих мегаполісів та виявили високий рівень фармацевтичних препаратів. Вчені з Southern Nevada Water Authority та інших організацій опублікували результати дослідження в 2010 році, аналізуючи питну воду з 19 очисних споруд. У воді було знайдено антидепресанти, нейролептики, антибіотики, бета-блокатори, і транквілізатори, хоча тільки в незначних кількостях, що є набагато нижче рівня, щоб мати вплив на людей [4].

На відміну від невпевненості наслідків для здоров'я людини, є досить небагато доказів наявності фармацевтичних препаратів у воді, що впливають на водне життя, зокрема, риби. Численні дослідження показали, що естроген і хімічні речовини мають вплив фемінізації на рибу самця і може змінити відносини самки до самця. Джерела естрогену включають протизаплідні таблетки і гормональні лікування в постменопаузі, а також естроген, що жінки виробляють природно. Гермафродитизм риба - істоти з обох чоловічих і жіночих статевих ознак - були знайдені в сильно забруднених ділянках річки Потомак. Дослідження риб, вгору і вниз по очищенню стічних вод знайшли більше самок і риб-гермафродитів вниз за течією, імовірно через більш високих рівнів естрогену у воді. Інші дослідження, нижче за течією від очисних споруд, виявили популярні антидепресанти, зосереджені в мозковій тканині риби [4].

1.1.2 β -лактамі антибіотики

Великий об'єм досліджень проведений в світовій літературі, але на жаль майже відсутні дані, щодо окисної деструкції речовин з β -лактамними структурами.

Бета-лактамі антибіотики (β -лактамі антибіотики) — група антибіотиків, яких об'єднує наявність у структурі β -лактамного кільця. До бета-лактамів належать підгрупи пеніцилінів, цефалоспоринів, карбапенемів та монобактамів. Подібність хімічної структури визначає однаковий механізм дії всіх β -лактамів (порушення синтезу клітинної стінки бактерій) [5].

Сульбактам є напівсинтетичним сільфоном пеніціланової кислоти. Sulbactam відноситься до β -лактаміних антибіотиків пеніциллінового ряду (рисунок 1.1).

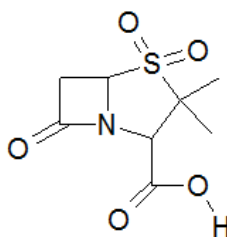


Рисунок 1.1 – Молекулярна структура сульбактаму.

Пеніциліни, цефалоспорини та монобактамі чутливі до гідролісної дії особливих ферментів — β -лактамаз, що їх виробляє низка бактерій. Карбапенеми мають значно вищу стійкість до дії β -лактамаз. З урахуванням високої клінічної ефективності та низькій токсичності β -лактамі антибіотики складають основу антимікробної хіміотерапії на сучасному етапі, посідаючи провідне місце при лікуванні більшості інфекцій. β -лактамі антибіотики є найбільш розповсюдженим класом антимікробних препаратів для лікування інфекцій в медичних закладах.

Враховуючи значну токсичність присутнього в стічних водах сульбактаму, існує нагальна потреба дослідити процеси деструкції сульбактаму в водних розчинах.

Хоча AOPs процеси ефективні в мінералізації різних антибіотиків, проте, немає достовірних відомостей, що сульбактам може бути повністю мінералізований за допомогою цих процесів. Метою даного дослідження є вивчення умов і закономірностей процесу деградації сульбактаму та зміни його антибактеріальної активності з використанням UV/O₃ процесу

1.1.3 Тетрацикліни

Тетрацикліни (англ. tetracyclines) – група антибіотиків, що відносяться до класу полікетидов, близьких за хімічною будовою і біологічними властивостями. Представники даного сімейства характеризуються загальним спектром і механізмом антимікробної дії, повною перехресною стійкістю, близькими фармакологічними характеристиками. Відмінності стосуються деяких фізико-хімічних властивостей, ступеня антибактеріального ефекту, особливостей всмоктування, розподілу, метаболізму в макроорганізмі.

Основою молекули тетрациклінових антибіотиків є поліфункціональні гідронафтаценові сполуки з родовою назвою тетрациклін. У хімічному відношенні відмінність між хлортетрацикліном і окситетрацикліном полягає в тому, хлортетрациклін в 7-му положенні містить хлор, а окситетрациклін в 5-му положенні – гідроксильну групу. На відміну від хлортетрацикліна і окситетрацикліна тетрациклін не має атома хлору в 7-му положенні і гідроксильної групи в 5-му положенні (рисунок 1.2).

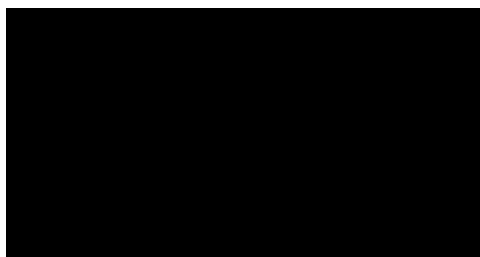


Рисунок 1.2 – Молекулярна структура тетрацикліну.

Тетрацикліни являють собою жовті кристалічні речовини, які стійкі в твердому стані. Вони володіють амфотерними властивостями, на чому заснована здатність цих антибіотиків утворювати солі з органічними і неорганічними кислотами, лужними і лужноземельними металами. Утворюють нерозчинні комплекси з катіонами багатовалентних металів, борною кислотою, солями α -оксикарбонових кислот (глюконова, яблучна, лимонна та ін.). У певних умовах розчини тетрацикліну флюоресциують [5].

Тетрацикліни добре розчинні у етилгліколі, піридині, кислотах і лугах, значно гірше в органічних розчинниках, погано розчинні у воді. Тетрацикліни є антибіотиками широкого спектру дії. У високих концентраціях діють на деяких найпростіших. Мало або зовсім неактивні щодо пліснявих грибів. Недостатньо активні щодо кислотостійких бактерій.

У сухому вигляді тетрациклін стабільний, стійкість тетрацикліну в розчинах залежить від рН середовища. Вони найбільш стійкі в кислому середовищі, в лужному їх активність швидко знижується. Самим лабільним в лужних середовищах є хлортетрациклін. У кислому середовищі найбільш стійкий тетрациклін.

2 МЕТОДИ ОЧИЩЕННЯ ВОДИ ВІД ФАРМАЦЕВТИЧНИХ СПОЛУК

2.1 Традиційні методи очищення

До звичайних методів очищення води від лікарських препаратів відносяться: біологічні процеси, фільтрація і коагуляція, флокуляція, седиментація [1]. Процеси коагуляція, флокуляція, осадження використовують хімічні речовини, щоб підвищити ступінь утворення твердих сполук, пластівців, колоїдних утворень, які осідають. Найбільш використовуваними хімікатами є вапно, галун, солі заліза і полімери [6]. Ці методи вимагають подальшої обробки для видалення забруднюючих речовин із стічних вод. За останні десять років кілька традиційних методів були перевірені при видаленні антибіотиків з води.

2.1.1 Біологічна очистка

У біологічних системах, широко використовується активний мул, особливо при очистці промислових стічних вод. Метод полягає в деградації органічних сполук в аеротенках з активним мулом, в аеробних або анаеробних умовах, шляхом моніторингу температури та хімічної потреби в кисні (ХПК). Висока токсичність багатьох забруднюючих речовин перешкоджає застосуванню цього процесу в стічних водах з високою концентрацією забруднюючих речовин, так як вони є токсичними для мікроорганізмів. Тим не менш, ця методика може бути застосована до великих швидкостей потоку стічних вод [6].

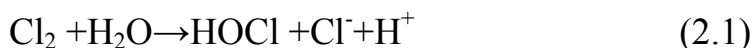
2.2 Окисні процеси

2.2.1 Хлорування

Застосування цього методу для очищення води, що містить лікарські засоби перед застосуванням біологічної очистки була використана для того, щоб окиснити їх до повної біодеградації в менш токсичні сполуки.

Через низьку вартість газоподібний хлор або гіпохлорит часто застосовуються для знезараження питної води [2]. В даний час вони використовуються в якості подальшої обробки, з тим щоб зберегти дезінфікуючий

залишковий рівень в розподільних систем. З речовин, які використовуються в процесі хлорування, гіпохлорит має найвищий стандартний потенціал окислення ($E^0 = 1.48 \text{ V}$), газоподібний хлор ($E^0 = 1.36 \text{ V}$) та діоксид хлору ($E^0 = 0,95 \text{ V}$). Газоподібний хлор гідролізує у воді відповідно до реакції:



Хлорноватиста кислота (HOCl) є слабкою кислотою, що відокремлюється у водних розчинах в гіпохлорит (ClO^-) і H^+ . Для $\text{pH} > 4$, гідроліз Cl_2 майже закінчен, отже, хлорноватиста кислота і гіпохлорит є основними видами хлорування. Тим не менше, серед різних видів розчинів хлору, хлорноватиста кислота є основною реактивною формою при обробці води. Завдяки своїй окиснювальній силі та хімічній структурі, хлорноватиста кислота може реагувати з органічними сполуками під час окислювальних реакцій, реакцій приєднання до ненасичених зв'язків або реакцій електрофільного заміщення. Також вона реагує з ароматичними кільцями, нейтральними амінами і подвійними зв'язками, з потенційно небезпечними канцерогенами (тригалометаном і галогеноцтвовою кислотою) [7].

Діоксид хлору був використаний в якості альтернативи до інших видів хлору, так як в результаті реакції з органічними сполуками не утворюються тригалометани. Крім того, він є більш селективним, ніж інші окиснювачі і реагує з забрудненими речовинами в мікрокількостях через реакцію обміну в один електрон – радикальна реакція [7]. Це вільний стабільний радикал, який не вступає в реакцію з ароматичними вуглеводнями, молекулами, що містять первинні і вторинні аміни, альдегіди і кетони. Тим не менш, він реагує з молекулами, що містять фенольні і третинні аміногрупи.

Були знайдені кілька статей, в яких описується окиснення трьох антибіотиків β -лактамів (амоксицилін, цефадроксил і пеніцилін G), при взаємодії з діоксидом хлору [8]. Вчені прийшли до висновку, що пеніцилін реагує з ClO_2 не дуже інтенсивно, тоді як амоксицилін і цефадроксил були дуже реактивні (обидва

мають фенольну групу). Автори також вивчили вплив дози ClO_2 і рН на процес. Вони прийшли до висновку, що ClO_2 реагує стехіометрично з цими антибіотиками і вплив рН безпосередньо пов'язаний зі структурою сполуки (наприклад, хімічна взаємодія діоксиду хлору з пеніциліном була збільшена із зменшенням рН, а для амоксициліну та цефадроксил відбувалася протилежна ситуація). Повна деградація була досягнута через 2 години для пеніциліну і 1 хв для інших сполук.

Адамс та ін. (2002) також вивчали деградацію сульфаніламідів, триметоприму і карбадоксу при концентрації 50 мг/дм^3 та Cl_2 $1,0 \text{ мг/дм}^3$. Вони також дійшли висновку, що окиснення хлором було ефективним у видаленні вивчених антибіотиків ($> 90\%$). Тим не менш, підтвердився вплив на процес окиснення природної органічної речовини, провівши порівняння швидкостей реакції для річкової води і дистильованої води. Повільніше швидкість реакції протікала в річковій воді тому можна припустити, що органічні речовини можуть утворювати комплекс або іншим чином взаємодіяти з сполуками антибіотиків. Автори також виявили утворення хлорованих побічних продуктів, які мають більш високу токсичність, ніж вихідні сполуки [9].

Отже з огляду літературних джерел можна зробити висновок, що хоча метод показує гарні результати, він має ряд недоліків, такі як утворення побічних продуктів, які є набагато токсичними та значного впливу рН води на процес.

Альтернативою простим окисним методам можуть бути розширені окисні процеси, з застосуванням сучасних сильніших окисників.

2.3 Адсорбційні процеси

Адсорбційні процеси широко використовуються в промисловості для видалення органічних домішок. Термін адсорбції зазвичай використовується для опису процесу прилипання молекули в рідкій фазі до твердої поверхні. Силове поле створює область поблизу твердої поверхні, потенційна енергія якої є низька, що призводить до збільшення молекулярної щільності поблизу поверхні.

Хоча адсорбція добре відомий процес, протягом останніх десяти років дослідження цієї технології для видалення антибіотиків не набуло великого розширення. Вчені вивчали процес адсорбції на активованому вугіллі імідазолу і сульфаніламідів з триметопримом. У цих двох дослідженнях було досягнуто видалення близько 90%.

Інші вчені порівняли адсорбційну здатність активованого вугілля і бентоніту, використовуючи амоксицилін (β -лактамний антибіотик). Як і в попередньому випадку, досягнута висока ефективність (95% для активованого вугілля і 88% для бентоніту). Автори проаналізували адсорбцію трьох тетрацикліних антибіотиків на оксиді алюмінію. Вони прийшли до висновку, що ці сполуки адсорбуються ($> 50\%$) і зазнають структурних перетворень уздовж процесу. Таким чином, оксид алюмінію здатний каталізувати структурні перетворення. Ці дослідження показали, що адсорбція продовжує бути ефективним методом для видалення антибіотиків з водних стоків. [9,10]

На відміну від деяких процесів, зазначених досі, метод адсорбції може бути застосований до вод, що містять або високі рівні органічної речовини або високу концентрацію антибіотика. Тим не менш, у цьому процесі відбувається перенесення забруднювача від рідини до твердої фази, утворюючи новий твердий залишок, в якому забруднююча речовина концентрується. Ці тверді відходи повинні потім оброблятися (наприклад, спалюватися).

2.4 Мембранні процеси

Мембранні процеси частіше використовуються в якості процесів розділення. Тим не менш, ця технологія не дозволяє видалення або руйнування забруднювача, а тільки його перенесення до нової фази (мембрани), де він присутній в більш концентрованому вигляді.

2.4.1 Зворотній осмос, нано- і ультрафільтрація

Зворотній осмос є одним з мембранних процесів. Цей метод дифузії зазвичай застосовується для видалення великих молекул та іонів з рідких стоків, застосовуючи тиск до розчину на одній стороні напівпроникної мембрани [2].

Зворотньоосмотичні мембрани повинні бути стійкі до хімічного впливу мікробів, і бути механічно та структурно стабільні протягом тривалого періоду експлуатації. Такий процес не вимагає теплової енергії, а тільки електричний привід (простий і має високу енергетичну ефективність). Тим не менш, зворотній осмос має недоліки. Мембрани можуть бути легко забруднені або пошкоджені, і схильні до взаємодії з окиснювачами. Як згадувалося вище, дрібні пори в мембрані блокують великі молекули, але невеликі хімічні речовини можуть проходити через пористу мембрану. З цієї причини, вугільні фільтри часто використовуються в якості додаткового методу зворотного осмосу. Крім того, зворотній осмос є повільним процесом в порівнянні з іншими методами.

Як і зворотній осмос, нанофільтрація та ультрафільтрація є мембранними процесами. Вони мають фільтрацію з поперечним потоком, в якому процес протікає на вибіркового розділового шарі, утвореного органічною напівпроникненою мембраною. Рушійною силою процесу, є різниця тисків між сторонами мембрани. Цими методами можна видалити маленькі молекули.

Є різні дослідження про застосування зворотного осмосу, нано- та ультрафільтрації для видалення антибіотиків. У більшості дослідженнях відсоток видалення для різних типів мембран був вище, ніж 90% для всіх антибіотиків. Деякі вчені отримали низькі значення для видалення тетрацикліну (50-80%) і сульфаніламідів (11-20%) [9,11].

Як і в адсорбції, ці методи дають твердий залишок (мембрани), де забруднювачі концентруються. До цих пір ці способи були в основному використовувалися в поєднанні з іншими методологіями. Зворотній осмос, нано- і ультрафільтрація є чутливими до температури процесу (цей параметр істотно впливає на тиск насоса, гідравлічний баланс потоку між етапами розчинності

розчинених солей в стічних водах), органічного матеріалу і концентрації розчинених солей. Наявність високої концентрації цих сполук може призвести до погіршення або фолуінгу структури мембрани.

2.5 Розширені процеси окиснення (Advanced oxidation process)

Advanced oxidation process (AOPs) є окиснювальними методами, засновані на генерації проміжних радикалів (гідроксильних радикалів ($\text{OH}^\cdot$)), які мають більшу реакційну здатність і меншу селективність, ніж інші окиснювачі (наприклад, хлор, озон). Його стандартний окислювальний потенціал ($E^0=2.8 \text{ V}$), що є більшим ніж в звичайних окиснювачах, що робить їх надзвичайно ефективними в окиснюванні великої різноманітності органічних сполук. Ці радикали виробляються від окиснювачів, таких як озон (O_3) або пероксиду водню (H_2O_2), часто в поєднанні з металевими або напівпровідниковими каталізаторами/або UV-випромінюванням. У цих процесах, очікується, що органічні сполуки окиснюються до менш токсичних видів, які здатні до біодеградації або мінералізуються до CO_2 і H_2O . Приклади AOPs процесів включають озонування, реактив Фентону, напівпровідниковий фотокаталіз і електрохімічні процеси [2].

Розширене окиснення включає в себе кілька кроків, які представлені схематично на рисунку 2.1 нижче, і пояснюється наступним чином:

- Формування сильних окиснювачів (наприклад, гідроксильні радикали).
- Реакція цих окиснювачів з органічними сполуками у воді, що виробляють продукти, які здатні до біодеградації.
- Реакція продуктів, які здатні до біодеградації з окиснювачами до повної мінералізації (тобто виробництва води, двоокису вуглецю і неорганічних солей).

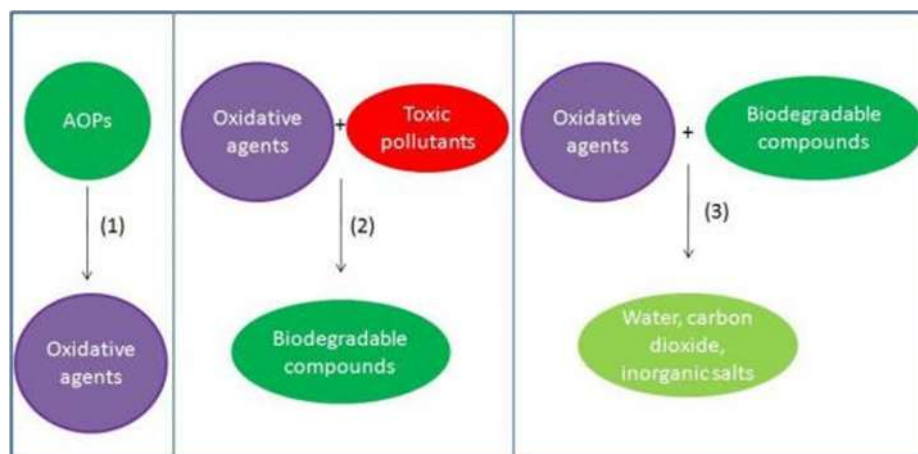


Рисунок 2.1 – Процес розширеного окиснення органічних поллютантів

Оптимізовані системи AOPs мають відносно невисоку вартість і є ефективними. Оптимізовані процеси – це одночасне застосування різних AOPs–факторів, що сприяє збільшенню швидкості органічного окиснення. Типові приклади включають UV/H_2O_2 , $UV/H_2O_2/TiO_2$, $UV/\text{Фентон}$ і ультразвук $/UV/TiO_2$. Ці типи комбінацій можуть привести до синергетичних ефектів, коли ефективність очищення більше, ніж сума ефективностей, що може бути досягнуто тільки окремими процедурами.

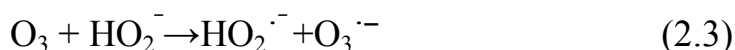
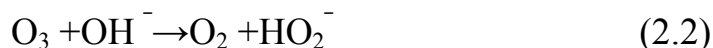
Послідовним застосуванням різних комбінацій AOPs можна очищати стоки, що містять суміш органічних компонентів. Цей підхід корисний, коли сполуки в суміші являють різні рівні реактивності по відношенню до різних AOPs.

Застосування процесів розділення перед процесами AOPs використовується для переведення забруднюючих речовин в іншу фазу, так що вони можуть бути більш легко видалені. Таке очищення включає в себе коагуляцію, флокуляцію, седиментацію, фільтрацію, адсорбцію.

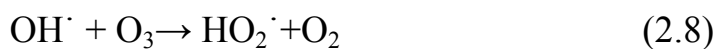
AOPs можуть бути застосовані в якості стадії попередньої обробки для підвищення біодеградації і зниження токсичності подальшою біологічною доочисткою. Цей підхід заснований на тому, що біологічна очистка є, можливо, менш дорогим і більш екологічно чистим методом, ніж інше деструктивне очищення.

2.5.1 Озонування

Озон є сильним окисником ($E^0=2.07\text{ V}$), який здатний діяти прямим або непрямим шляхом. Для прямого окиснення озоном, необхідно, щоб при взаємодії сполуки мали карбон-карбон подвійні зв'язки, ароматичні зв'язки або азот, фосфор, кисень чи сірку, так як він тільки реагує селективно з нуклеофільними молекулами [12]. В іншому випадку, розкладання озону у воді з утворенням гідроксильних радикалів відбувається через наступний механізм, в якому іони гідроксиду ініціюють реакцію:



По реакції (2.2) і (2.3) розкладання озону може бути штучно прискорено шляхом збільшення значення рН [2]. Побічна реакція (2.8) є швидким процесом і відіграє важливу роль у водах з низькою концентрацією розчиненого органічного вуглецю і лужністю, так як це може зменшити здатність до окиснення системи:



Цей метод має перевагу при застосуванні, коли витрата і/або склад стічних вод коливаються. Тим не менш є ряд недоліків, таких як висока вартість обладнання та обслуговування, а також енергія, яка необхідна для протікання процесу.

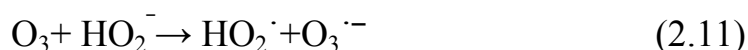
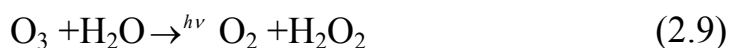
Обмеження по масопередачі також є важливим фактором при передачі молекул озону з газової фази в рідку фазу, де відбувається контакт з органічними

молекулами. У багатьох випадках, витрата озону на одиницю об'єму може бути настільки висока, що масоперенос є лімітованою стадією, знижуючи ефективність процесу та підвищує експлуатаційні витрати. Крім того, продуктивність озонування залежить від присутності органічної речовини, завислих твердих частинок, карбонатів, бікарбонатів і хлор іонів, а також рН і температури [2].

Кілька досліджень були проведені, в якості дослідження деградації β -лактамного кільця, впливу рН та застосування озонування на процес очистки стічних вод, забруднених антибіотиками [3,6]. Вчені прийшли до висновку, що, хоча була досягнута висока ефективність (видалення > 50%), ступінь мінералізації був низькою (>20%), навіть протягом тривалого часу озонування. Також було встановлено, що темпи деградації збільшуються зі збільшенням рН, як наслідок спостерігається підвищена швидкість розкладання озону у вільні радикали та підвищення швидкості масопереносу. Це критична точка в процесі озонування. Якщо значення рН не контролюється, зниження рН в процесі відбуватиметься за рахунок накопичення карбонових кислот. Вони будуть впливати на швидкість і механізм реакції, а також швидкість адсорбції озону [13-14].

2.5.2 Озон/UV-випромінення

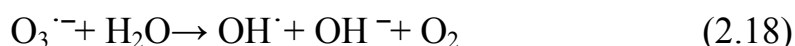
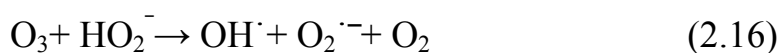
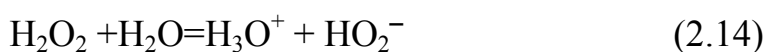
Для того щоб поліпшити ефективність цього виду очищення можна поєднувати озон з UV-випроміненням, пероксидом водню або каталізатором. У першому випадку, фотоліз озону у водних розчинах виробляє безпосередньо пероксид водню, яка ініціює подальше розкладання залишкового озону в гідроксильні радикали при наступному механізмі:



UV-випромінювання, яке використовується в цьому способі, може спричинювати деградацію деяких сполук від прямого фотолізу або може робити їх більш чутливими до атаки гідроксильного радикала [2].

2.5.3 Озон/пероксид водню

Інший спосіб підвищення продуктивності озонування є поєднання O_3 з H_2O_2 . Механізм формування гідроксильних радикалів аналогічний тому, який представлений для UV/ O_3 , але в цьому випадку, пероксид водню додають від зовнішнього джерела. Механізм реакції:

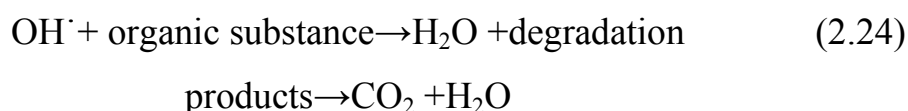
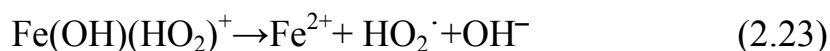
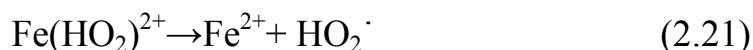
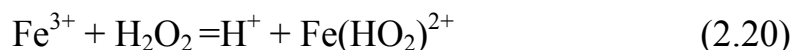
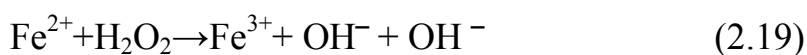


Цей метод був досліджений вченими протягом останніх десяти років, вивчалось розкладання бета-лактамів і фторхінолонів антибіотиків за допомогою поєднання O_3 з H_2O_2 , і було встановлено, що додавання невеликих кількостей пероксиду водню підвищує ефективність видалення (до 15%) і здатність до біологічного розкладання але токсичність була видалена неповністю. Проте, додавання високих концентрацій H_2O_2 не дозволить підвищити ефективність процесу, так як він може виступати в якості вільного радикала. Озонування можна застосовувати до коливань швидкості потоку і складів. Тим не менш, цей процес обмежується питаннями масопереносу. Таким чином, у порівнянні з іншими окиснювальними методами, це вимагає більшу кількість окиснювача для очистки. Результати, отримані в різних дослідженнях показують, що, хоча ефективність високої деградації досягнута, ступінь мінералізації низька і токсичність стоків залишається або навіть збільшується. Крім того, ця методика залежить від pH, що вимагає контролю в діапазоні роботи. З цих причин, і через високу вартість

обладнання та енергії, необхідної для забезпечення процесу, ця методика не дає достатнього ступеня очищення забрудненої води [13].

2.5.4 Реактив Фентону і фото-Фентон.

Окислення Фентона може відбутися в гомогенних та в гетерогенних системах. При гетерогенному окисненні, реактив Фентона складається з розчину пероксиду водню і солі заліза каталізатора в кислому середовищі. З цього реагенту, гідроксильні радикали утворюються за допомогою радикального механізму. Основні етапи механізму реакції:



Один із способів підвищення ефективності процесу окислення є його пара з UV-випромінюванням – фото-Фентон [1]. Використання випромінювання може збільшити ефективність цього процесу в основному за рахунок регенерації іонів двовалентного заліза і додаткової виробництва гідроксильних радикалів шляхом фотолізу комплексів заліза:



Виробництво гідроксильних радикалів за допомогою H_2O_2 /UV фотолізу (повільна реакція) також можливо. Використання сонячної енергії є перевагою, оскільки це значно зменшує загальні витрати на очищення.

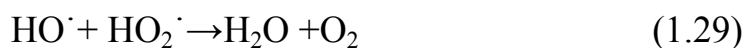
Ефективність цих процесів залежить, головним чином від рН, температури, каталізатору, пероксиду водню і концентрації забруднювача. Значення рН є надзвичайно важливим в ефективності процесів реактиву Фентона і фото-Фентона. Для значень рН нижче 3, реакція Фентона (рівняння (2.19)) сильно впливає на процес, в результаті чого відбувається зниження гідроксильних радикалів в розчині. Перекис водню є більш стабільним при низькому рН, до утворення оксонієвих іонів (H_3O_2^+), що покращує його стійкість й імовірно, значно знижує його реакційну здатність з іонами заліза. Деякі автори також показують, що при низькому рН значення кількості розчинного заліза Fe^{3+} зменшується, інгібуючи радикал $\text{OH}^\cdot$.

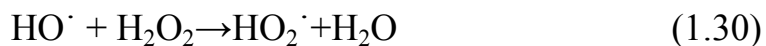
Для значень рН вище 4, осадження гідроксидів відбувається, як інгібування регенерації активних видів Fe^{2+} та утворення гідроксильних радикалів. Крім того, надмірне підвищення рН сприяє утворенню іонів HO^{2-} та очистку $\text{OH}^\cdot$ радикалами карбонатних і гідрокарбонатних іонів. Цей процес має один недолік – вузький діапазон рН, а також, необхідність відновити розчинений каталізатор.

Зазвичай підвищення температури позитивно впливає на реакцію Фентона і фото-Фентона оскільки відбувається збільшення кінетичної енергії і, отже, швидкість реакції також збільшується. Тим не менш, можливо відбувається прискорення в процесі розкладання пероксиду водню (рівняння (1.27)), зменшуючи його кількість, доступного для реакції.



Зменшення ефективності процесу спостерігається, якщо присутній надлишок пероксиду водню. Рекомбінація гідроксильних радикалів (рівняння (1.28) і (1.29)), і реакція між ними і пероксидом водню (рівняння (1.30)) може пояснити цей факт.





Така система є привабливою, оскільки вона використовує недорогі реагенти, залізо в достатній кількості, не токсичні елементи і пероксид водню, який є екологічно безпечним.

У деяких науково-дослідних робітах, можна бачити, що, хоча реактив Фентона дає гарні результати (ефективність видалення вище 53%, COD > 44%, ТОС > 20% деградації і збільшена здатність до біологічного розкладання), фото-Фентон є більш ефективним (ефективність деградації вище 74%, видалення COD > 56%, ТОС видалення > 50%). Порівняння при тих же умовах процесу Фентона з фото-Фентоном, дає пояснення, що останній спосіб веде до високої швидкості деградації, з поліпшенням по біологічному розкладанню і на рівні мінералізації. Вчені також дійшли висновку у своїх дослідях з фото-Фентон, що токсичність зростає протягом перших стадій реакції, і поступово зменшується з часом. Протилежний висновок був зроблений вченим, який вивчав розкладання Енрофлораксацину (хінолонові). Він прийшов до висновку, що початкові етапи процесу були дуже ефективні, але швидко призводило до утворення тугоплавких сполук та підвищення токсичності стоків. [1].

Тим не менш, фото-Фентон взагалі непридатний для очищення стічних вод з високим вмістом органічної речовини (високої концентрації ХПК, таких як муніципальних, лікарняних та виробництва антибіотиків стічних вод), так як каламутність перешкоджає проникненню UV-випромінювання. Тим не менш, очистка за допомогою цих методів води з високою концентрацією іонів (наприклад, морська вода) не може розглядатися, тому що Cl^- , NO_3^- , CO_3^{2-} і HCO_3^- поглинають радикал $\text{OH}^\cdot$.

2.5.5 Фотокаталітичні системи

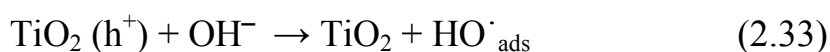
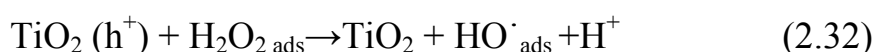
Напівпровідниковий фотокаталізу бере свій початок після відкриття фотоіндукованого розщеплення води на TiO_2 електродах. Пізніше дослідники виявили, що на освітленому напівпровідникові частинки можуть каталізувати

широкий спектр окиснювально-відновних реакцій органічних і неорганічних субстратів

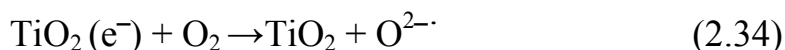
У напівпровідниковому фотокаталізі, реакція окисної деструкції вимагає присутності трьох основних компонентів: каталітичної фото-чутливої поверхні (зазвичай неорганічної напівпровідникової, такі як діоксид титану), джерело енергії фотонів і відповідний окиснювач. Принцип цієї методики включає в себе активацію напівпровідника (TiO_2 із-за своєї високої стабільності, гарної продуктивності і низької вартості) штучним або сонячним світлом. Напівпровідник характеризується валентною зоною і зоною провідності, та простором між ними в ширині забороненої зони. Поглинання фотонів з енергією вище, ніж ширина забороненої зони дає кращі енергетичні результати у просуванні електрона з валентної зони в зону провідності, з утворенням дірок у валентній зоні [2].



Ці отвори мають дуже високий потенціал окислення, якого достатньо, щоб виробляти гідроксильні радикали з молекул води або гідроксид іонів, адсорбованих на поверхні напівпровідника.



Утворені електрони можуть зменшити розчинений кисень, створюючи супероксидний радикала іон ($\text{O}^{2-\cdot}$), який потім перетвориться в H_2O_2 (рівняння (2.34- 2.36):

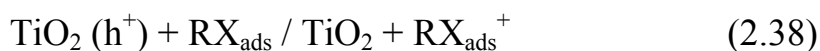




Перекис водню також діє в якості електронного рецептора, створюючи додаткові гідроксильні радикали, а саме:



Адсорбований субстрат (RX_{ads}) може бути безпосередньо окиснен шляхом переносу електрона:



В цілому, механізм напівпровідникового фотокаталізу можна розділити на п'ять основних етапів: (1) передача реагентів у рідкій фазі до поверхні; (2) адсорбція реагентів; (3) реакція в адсорбованій фазі; (4) десорбція продуктів (5) видалення продуктів.

Сучасні дослідження показали, що механізм деградації не відбувається виключно за допомогою гідроксильних радикалів, але і за допомогою інших радикалів, отриманих з кисню. Продуктивність процесу залежить від концентрації каталізатора, довжини хвилі, інтенсивності випромінювання, рН і складу води. Цей метод має перевагу, він застосовується в умовах навколишнього середовища, коли сонячне світло використовується в якості джерела випромінювання. Тим не менш, промислова придатність даної технології широко обговорюється в зв'язку з труднощами проникнення випромінювання у водному розчині, що містить суспензію непрозорих дрібних частинок і труднощі, видалення каталізатору в кінці процесу. Цей процес поділу фаз може бути трудомістким і дорогим. В результаті фільтрації, повторне використання суспензії фотокаталізатора слід уникати. Щоб подолати ці проблеми, проведено дослідження напівпровідників. Різні матеріали були вивчені в якості носіїв TiO_2 .

З практичної точки зору, ідеальний носій повинен мати сильну спорідненість до каталізатора, володіти високою питомою площею поверхні, сильну адсорбційну спорідненість до забруднюючих речовин і процес кріплення

не повинен впливати на каталітичну реакцію. Було досліджено носії для фотокаталізаторів, які легко видаляються, такі як скло, силікагель, метал, кераміка, полімери, цеоліт, оксид алюмінію глини, активоване вугілля. Утворені системи мають той недолік, як обмеження масового переносу через зниження питомої поверхні в порівнянні з традиційними системами.

Різні автори вивчали застосування цього методу до різних класів антибіотиків і вони прийшли до висновку, що напівпровідниковий фотокаталіз є дуже ефективним. Вчені вивчали застосування цього методу для β -лактамних антибіотиків, встановивши, що відбувається деградація вище 50%, це пов'язане з високим видаленням розчиненого органічного вуглецю (80%) [14]. Деградація сульфаніламідів та тетрацикліну вивчалася також кількома авторами [15-16]. Вони прийшли до висновку, що високий ступінь видалення можна досягти за допомогою цієї методики ($>80\%$ для сульфаніламідів та $>98\%$ для тетрацикліну), і вони часто супроводжуються мінералізацією (40- 70% видалення TOC). Утворені проміжні сполуки були менш токсичні і більше здатні до біорозкладання.

З точки зору ефективності видалення ця методологія є перспективною для очищення стічних вод з невеликою концентрацією органічної речовини (річок, підземних вод та питної води). Хоча напівпровідниковий фотокаталіз був вивчений протягом багатьох десятиліть і численні статті були опубліковані, ця технологія не була практично застосована для очистки стічних вод через свою низьке значення електричної енергії на порядок.

Багато робіт представляють результати експериментів по фотокаталітичній деградації антибіотиків в присутності TiO_2 в якості каталізатора.

В останні кілька років, вчені приклали деякі зусилля для збільшенні площі поверхні TiO_2 шляхом диспергування наночастинок TiO_2 на великій площі поверхні матеріалів. Багато носіїв було використано, в тому числі силікагелі, активоване вугілля, цеоліти і глини [8]. Деякі з цих робіт включали дослідження збільшення адсорбції органічних субстратів на поверхні каталізатора для підвищення ефективності каталітичної активності.

Згідно роботи Земінської (Польща) та ін. ефективність деградації антибіотиків, а саме сульфонамідів, може бути значно вище з використанням солей Fe(III) в якості фотокаталізатора (наприклад, FeCl₃ [8]), ніж тільки у присутності TiO₂. Одночасне використання суміші TiO₂ і FeCl₃, ймовірно, викличе підвищення ефективності фотокаталітичної системи через синергетичний ефект. В цих розчинах, Fe (III) іони частково гідролізують і в результаті утворюються світлочутливий Fe(OH)²⁺. Після поглинання UVA світла цими іонами, гідроксильні радикали утворюються в розчинах [7].

2.5.6 Електрохімічне очищення стічної води.

Електрохімічні методи очищення від токсичних органічних сполук, застосовують ефективні, економічно ефективні, легкі і екологічно чисті технології. В електрохімічних процесах окислення відбувається на анодах (графіт, сплави TiO₂, Ti-основі, оксиди Ru або Ir, алмазу, легованого бором) в присутності електроліту. Забруднюючі речовини можуть бути видалені електрохімічним шляхом прямого анодного окислення, де забруднюючі речовини, спочатку адсорбуються на поверхні анода, а потім знищуються за допомогою анодного електронного обміну. З іншого боку, якщо молекули деградує в рідкій масі за допомогою електроактивних частинок (таких як окислювально-відновні пари металів AG (II), Fe (III), Ce (IV), Mn (III), або сильних окиснювачів, як H₂O₂, O₃, та ін.), які діють в якості посередників для перенесення електронів між електродом і органічними сполуками, реакцію класифікують як непряму [2]. Вибір процесу залежить від природи і структури матеріалу електрода, умов експерименту і складу електроліту. Зазвичай така система використовується для запобігання електродного забруднення

Ефективність прямого окислення залежить від каталітичної активності електрода, швидкості дифузії сполук по відношенню до активних центрів анодів і прикладеного струму, в той час як непряме окиснення сильно залежить від швидкості дифузії вторинних окиснювачів в розчині, температури і рН.

За даними авторів, тільки дві роботи були написані про застосування електрохімічного окислення до антибіотиків [17-18]. Хайрос та ін. вивчали епірубіцин (антрацикліні), блеоміцин (глікопептиди) і деградацію мітоміцину С і прийшли до висновку, що тільки епірубіцин в основному видаляється. Інше дослідження було розроблено Харою (2007), який досліджував деградації лінкоміцину і офлоксацину. Перше з'єднання було окиснене на 30%, у той час як друге було повністю видалене (> 99%). Цей метод, підходить для очищення токсичних стічних вод з високою концентрацією обох типів антибіотиків і ГПК. Тим не менш, застосування даної технології обмежене невеликою швидкістю. Крім того, висока вартість експлуатації реактора також є недоліком.

2.6 Комбіновані процеси

Враховуючи, що процеси обробки повинні застосовуватися в промисловості, необхідно вивчити процес інтеграції для підвищення продуктивності обробки. Таким чином були розроблені комбіновані процеси.

У деяких випадках, процеси деградації або видалення можуть бути застосовані як один метод. Комбіновані процеси застосовуються коли більшість мікроорганізмів чутливі до токсичних забруднюючих речовин. Таким чином, AOPs були застосовані в якості стадії попередньої обробки, в якій забруднюючі речовини окиснюються до побічних продуктів, які легкі до біодеградації і менш токсичні, запобігаючи загибель мікроорганізмів, які присутні в наступних біологічних обробках. Те ж саме відбувається зі зворотним осмосом, який застосовується в комбінації з вугіллям. Використання адсорбції, в якості попередньої обробки, з подальшою обробкою AOPs також часто застосовується [2].

Вчені вивчали комбінацію реактиву Фентона зі зворотним осмосом у видаленні амоксициліну. Перш за все, автори використовують рідку рідину екстракцію, щоб видалити деяку кількість органічних сполук (ТОС видалення 50%). Після цього було виконане окиснення реактиву Фентона (видалення ТОС 38%). Нарешті, автори використовували систему зворотного осмосу, досягнувши

11% видалення ТОС і підвищення в стічних водах біологічного розкладання. Загальний органічний вуглець був видалений на 99% [19].

Санчес-поло та ін. (2008) досліджували одночасне застосування озонування та адсорбції у видаленні похідних імідазолу. За допомогою простого озонування автори досягли 90-100% деградації і 10-20% мінералізації, і вони також прийшли до висновку, що побічні продукти, які утворюються є дуже токсичні. Наявність активованого вугілля в процесі озонування, збільшує швидкість видалення, а також знижує токсичність побічних продуктів і видалення ТОС приблизно на 30%. Цей комбінований процес дозволяє очищення води з високим вмістом органічної речовини (муніципальні стічних вод). Вивчалася деградація енрофлоксацину (хіноліни) при застосуванні цього методу. 80% сполуки адсорбується і при озонуванні досягається повністю деградація енрофлоксацину, адсорбованого на цеоліті [20].

Досліджувалося видалення хінолонів при комбінації напівпровідникового фотокаталізу та нанофільтрації. 66% деградації було досягнуто за рахунок фотокаталізу, в той час фільтрація тільки відокремлює частинки каталізатора з очищених стічних вод [21].

Вчені покладають великі надії на техніку передових окислювальних процесів (AOPs), особливо озонування та фотокаталітичну деградації [7]. Використання цього методу для очищення комунальних стічних вод або фармацевтичних стічних вод приводить до розкладу органічних речовин і ліків, які присутні в цих типах відходів, окиснення проходить з використанням гідроксильних радикалів (HO^*), які генеруються в реакційному середовищі. Багато досліджень описали механізм і кінетику деградації сульфаніламідів у присутності гідроксильних радикалів [7]. Було виявлено, що під час початкової стадії фотокаталітичного процесу відбувається зниження токсичності і значне збільшення здатності до біологічного розкладання розчинів.

Незважаючи на те що комбіновані методи не дуже поширені в практиці, вони є одним з найпотужніших процесів для видалення антибіотиків з навколишнього середовища.

2.7 Advanced Oxidation Processes (AOPs)

Всі наведені вище методи мають свої переваги і недоліки у видаленні фармацевтичних субстанцій з води, але провівши огляд літературних даних було обрано розширені окисні процеси як ефективний метод для видалення забрудників.

AOPs можуть бути встановлені на різних етапах очистки стічної (а також питної) води в залежності від складу та бажаної якості. AOPs може бути встановлений або в якості доочистки після біологічної (вторинної) обробки стічних вод, або як попередньої обробки стадії для того, щоб підвищити здатність до біологічного розкладання органічних забруднювачів.

AOPs мають широкий спектр застосування, такі як повітря (ліквідація запаху, очищення), ґрунт (відновлення) та знезараження води. У воді ці процеси мають здатність руйнувати органічні забруднювачі, але вони також можуть бути адаптовані до видалення неорганічних металів. Крім AOPs успішно можуть інактивувати бактерії, віруси і т.д.

Для очищення за допомогою технології AOPs підходять різні види води:

- промислові стічні води, що містять токсичні компоненти можна очищати за допомогою сонячного, UV випромінювання, реактиву Фентона;
- поверхневі або ґрунтові води можуть бути очищені за допомогою поліпшеної дезінфекції води з додаванням H_2O_2 ;
- бактерії в питній воді або мікро-забруднювачів у стічних системах може знизитися за допомогою озонування;
- розчинений миш'як може бути видалений з води шляхом поєднання простих методів у присутності заліза.

Переваги

- Знищує токсичні органічні сполуки без переносу забруднень в іншій фазі;

- Дуже ефективно для очищення майже всіх органічних забруднювачів і видалення деяких токсичних металів;
- Використовується для знезараження води;
- Невисока вартість;
- Адаптація до малих масштабів.

Недоліки

- Відносно високі експлуатаційні витрати через вартість деяких хімічних речовин та/або подачі енергії;
- Формування проміжних потенційно токсичних продуктів окислення;
- Необхідність людей певної кваліфікації для обслуговування;
- Нові технології (ще потрібно багато досліджень).

Таблиця 2.1 – Основні особливості процесу

Принцип роботи	Виробництво радикалів, здатних знищити токсичні сполуки і біологічні забруднення у воді.
Ємність/Адекватність	Високотехнологічне обладнання.
Продуктивність	Висока ефективність. Безперервна подача хімічних речовин (озон, H_2O_2 ...)
Витрати	Висока вартість експлуатації
Обслуговування	Інженери, необхідні для проектування
Надійність	Надійність, якщо умови експлуатації виконуються з урахуванням вмісту стічних вод
Головна сила	Знищує практично всі органічні забруднення, без зміни фазового стану
Головна слабкість	Високі експлуатаційні затрати

На жаль в Україні не використовуються AOPs процеси для видалення фармацевтичних препаратів з водних розчинів.

3 МЕТОДОЛОГІЯ ДОСЛІДЖЕННЯ

3.1 Матеріали дослідження

Дослідження процесів вилучення сульбактаму та тетрацикліну з водних розчинів проводили на модельних водах з різними концентраціями.

Модельна вода містила різні концентрації сульбактаму (S-m) (0,2 г/дм³ та 0,02 г/дм³) й тетрацикліну (T-m) (0,075 г/дм³, 0,225 г/дм³, 0,375 г/дм³) та була приготована з використанням дистильованої води, рН імітату варіювався в широких інтервалах.

Обрані концентрації тетрацикліну знаходяться в інтервалі 75-375 мг/дм³ оскільки в реальних стічних водах концентрація речовини коливається від 75 до 1500 мг/дм³. Моделювання стічних вод проводили за допомогою розчинення пігулок тетрацикліну (вміст речовини у 1 пігулці 150 мг) у дистильованій воді.

Концентрація сульбактаму в реальних стічних водах коливається від 10 до 500 мг/дм³, тому обрані концентрації сульбактаму, які використовуються для приготування модельних розчинів потрапляють в цей діапазон. Приготування моделей води проводили з використанням сульбактаму, у вигляді порошку.

Антибіотик тетрациклін (Tetracyclinum) має брутто-формулу $C_{22}H_{24}N_2O_8$, молярна маса 444.435 г/моль, зображений на рисунку 3.1. Інгібітор сульбактам (*Sulbactamum*), брутто-формулою $C_8H_{11}NO_5S$ з молярною масою 233,243 г/моль зображений на рисунку 3.2. Фармацевтичні препарати були отримані з фармацевтичного заводу в стерильній упаковці.

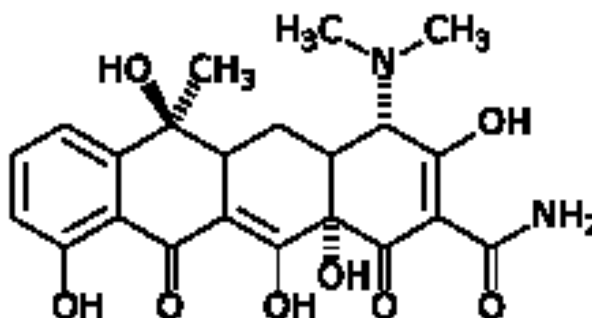


Рисунок 3.1 – Молекулярна структура тетрацикліну.

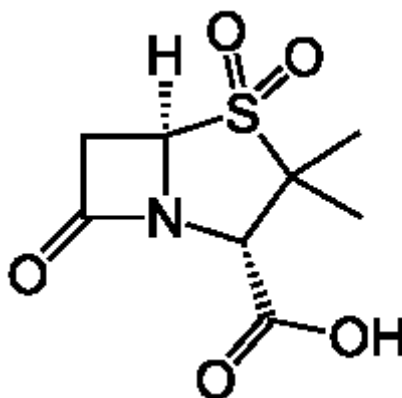


Рисунок 3.2 – Молекулярна структура сульбактаму.

Проби води (~20 мл) відбирали з резервуара через рівні проміжки часу (10 хв) з використанням стерильної піпетки і зберігалися в стерильній тарі до моменту проведення аналізу концентрації антибіотика.

3.2 Методи дослідження

В дослідженні деструкції фармацевтичних сполук використані прецизійні та хімічні методи аналізу

До прецизійних методів належать спектральні, визначення ступеня деградації полютантів на основі отриманих спектрів, хроматографічні, аналіз сумішей, визначення рН. До хімічних - визначення хімічного споживання кисню (ХСК) та загального органічного вуглецю (ТОС)

Основними методами для підтвердження ефективності процесу деградації є спектральні методи та визначення хімічного споживання кисню.

3.2.1 Спектральні методи дослідження

Визначення ступеня деструкції органічних забрудників проводили на спектрофотометрі UV-5800PC. Були зняті спектри проб води, які відібрані кожні 10 хв протягом всього процесу очистки в діапазоні довжин хвиль 190-900 нм, з використанням кварцових кювет.

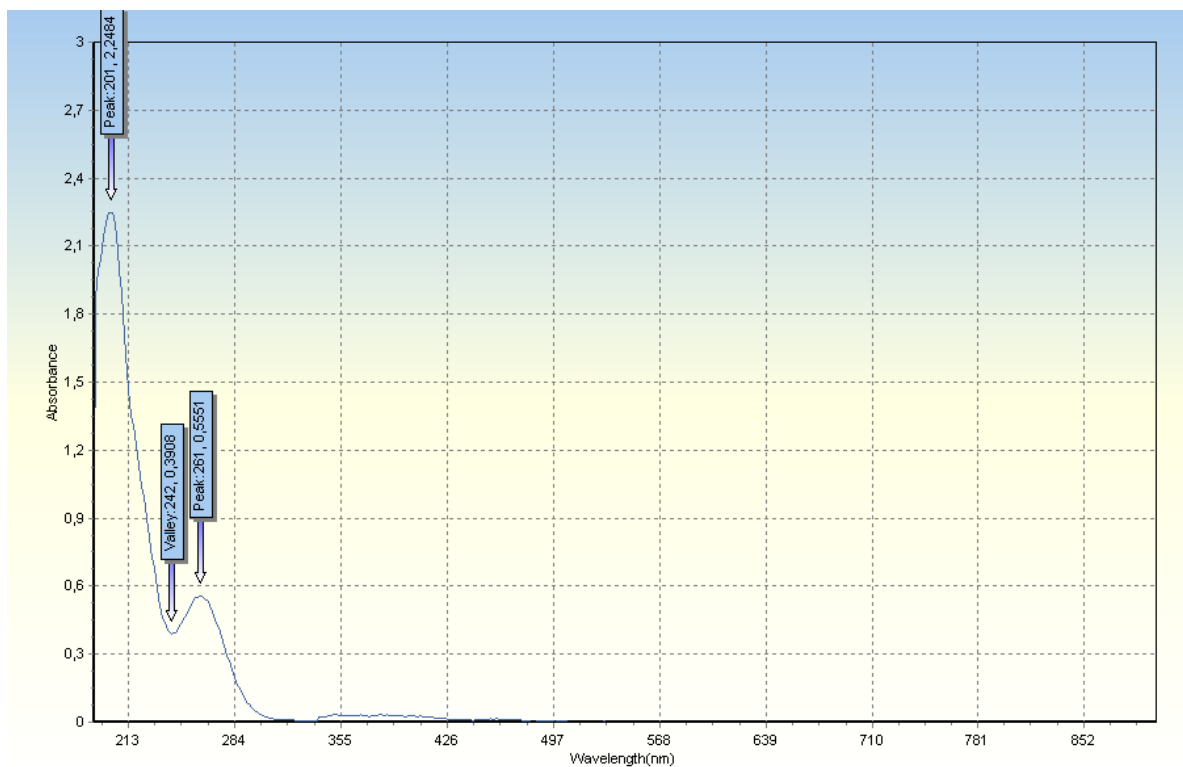


Рисунок 3.3 – Спектр поглинання водного розчину сульбактаму (200 мг/дм³).

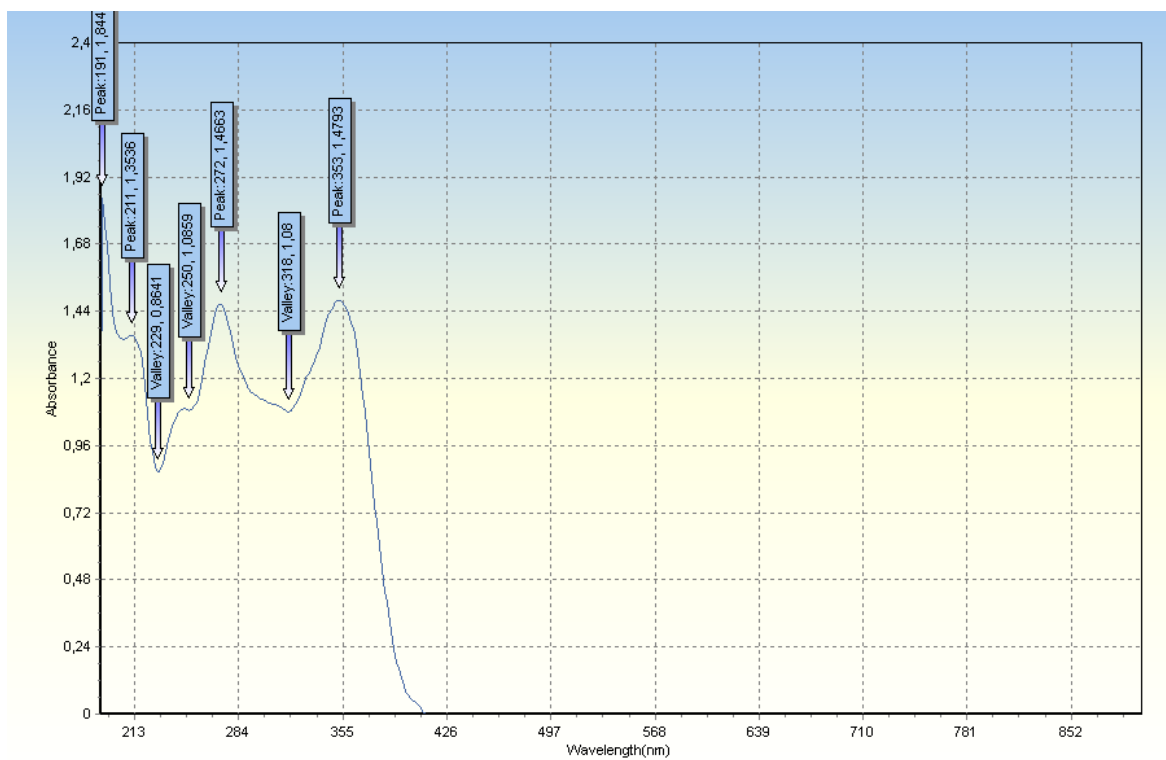


Рисунок 3.4 – Спектр поглинання водного розчину тетрацикліну (75 мг/дм³).

З рисунку 3.3 видно, що S-m має три піки поглинання при довжинах хвиль 261 нм, 242 нм, 201 нм. Для оптичного визначення використовуємо довжину хвилі 201 нм [22]. З отриманого спектру поглинання тетрацикліну, спостерігається наявність більшої кількості піків в інтервалі 191-353 нм (рис. 3.4), але для оптичного визначення ТС використовуємо довжину хвилі 272 нм [22].

Спектроскопія ЯМР в поєднанні з іншими фізичними методами є досить ефективною при дослідженні хімічної будови молекул стереохімічної конфігурації і конформації. Кореляційні таблиці і діаграми хімічних зсувів для різних ізотопів – це перше, що може дати орієнтування щодо наявності тих чи інших структурних елементів в молекулі. Однак всі можливі угруповання ядер і їх поєднання, як і безперервно зростаюче число даних, не можуть бути охоплені ніякими таблицями та діаграмами [23].

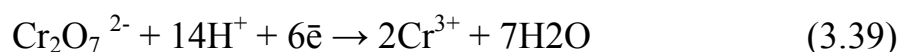
Істотний діапазон значень хімічних зсувів, що спостерігаються для одних і тих же структурних фрагментів молекул різних сполук, обмежує можливості структурних досліджень із застосуванням кореляційних таблиць і діаграм рішенням тільки деяких найпростіших завдань. Використовуються чисто емпіричні підходи із залученням різноманітних кореляційних співвідношень і адитивних схем розрахунку хімічних зсувів.

3.2.2 Визначення рН середовища

Фіксується значення рН проб води, які відбираються кожні 10 хв, на рН метрі Jenway 3510 з комбінованими скляними електродами.

3.2.3 Хімічне споживання кисню (ХСК)

Для визначення хімічного споживання кисню (ХСК) використовувався дихроматний метод. Дихромат калію, розчинений у сульфатній кислоті, діє як сильний окисник:



При цьому окиснення більшості органічних речовин перебігає до утворення простих сполук, а саме CO_2 , H_2O та N_2 . Окиснюваність дихромат ним методом називають хімічним споживанням кисню (ХСК) [24].

Реактиви

Сульфатна кислота, густина $1,84 \text{ г/см}^3$; дихромат калію, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – $0,25 \text{ М}$; фероїн – індикатор; сіль Мора – $0,5 \text{ М}$ розчин.

Титр розчину солі Мора встановлюють за дихроматом калію кожного разу перед початком визначення дихроматної окиснюваності води. До 25 см^3 титрованого розчину дихромату калію приливають 20 см^3 концентрованої сульфатної кислоти та дають охолонути, потім приливають 50 см^3 дистильованої води і після охолодження титрують розчином солі Мора у присутності індикатору фероїну (5 – 6 крапель) до переходу золотаво-жовтого відтінку у темно–червоний.

Аналіз досліджуваної проби води

Попередньо розведену у 10 разів пробу води (50 см^3) переносять до конічної колби місткістю 250 см^3 , додають 25 см^3 розчину дихромату калію, вливають (дуже обережно!) 50 см^3 концентрованої сульфатної кислоти малими порціями, ретельно перемішуючи після додавання кожної порції і під'єднують до зворотного холодильника. Для рівномірного кип'ятіння у суміш поміщають декілька скляних кульок або паличок (пінцетом); кип'ятять суміш у витяжній шафі протягом 30 хв на слабкому вогні. Охолоджують, додають 50 см^3 дистильованої води і після наступного охолодження та додавання 5–6 крапель індикатору – фероїну відтитровують надлишок дихромату розчином солі Мора до переходу золотаво-жовтого відтінку у темно – червоний [24].

Для визначення дихроматної окиснюваності води необхідно провести додатковий дослід з холостою пробою.

Обробка результатів

Окиснюваність дихроматним методом (ХСК) розраховують за формулою:

$$\text{ХСК} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot K \cdot 2 \cdot 1000}{V}, \text{ мг } \text{O}_2 / \text{дм}^3 \quad (3.40)$$

де V_1 – об'єм розчину солі Мора, витрачений на титрування холостої проби води (дистильована вода), см^3 ;

V_2 – об'єм того ж розчину, витрачений на титрування проби води, см^3 ;

K – коефіцієнт титру розчину солі Мора концентрації еквіваленту $0,25 \text{ моль/дм}^3$;

V – об'єм проби води, взятої для визначення, см^3 ;

2 – маса O_2 (мг), що міститься в 1 см^3 розчину солі Мора концентрації еквіваленту $0,25 \text{ моль/дм}^3$;

3.2.4 Визначення загального органічного вуглеця (ТОС)

Вимірювання ТОС проводять з використанням аналізатора загальної кількості органічного вуглецю TOC-VCSH, виробництва SHIMADZU™, забезпеченого інжектором зразка ASI-V, та програмним забезпеченням TOC-Control V (SHIMADZU™).

3.2.5 Хроматографічні методи

Рідинну колонкову хроматографію використовують для розділення речовин, які знаходяться у розчині в молекулярному або іонному стані. Хроматографію називають рідинною, тому що рухома фаза в даному випадку – рідина. Розділення відбувається на колонках, заповнених твердим або рідким сорбентом (нерухома фаза). Рухомою фазою слугують органічні розчинники, вода або їх суміші. При елююванні бажано, щоб рухома фаза переміщувалася уздовж шару сорбенту з оптимальною швидкістю, яка б забезпечувала мінімальне значення ВЕТТ [25].

Розрізняють такі різновиди рідинної колонкової хроматографії:

- адсорбційна – використовується відмінність в адсорбційній здатності речовин на твердому адсорбенті, який є нерухомою фазою;
- розподільна (рідинно-рідинна, екстракційна) – використовується відмінність відносних розчинностей речовин у рідких нерухомій і рухомій фазах;

- гель- (молекулярно-ситова, ексклюзивна) – використовується здатність твердих сорбентів, які мають певну пористість, розділяти компоненти суміші за розмірами їх молекул (молекулярними масами);
- іонообмінна – використовується різна спорідненість іонів, що є в розчині, до іонообмінних центрів сорбенту.

В роботі використовувалась рідина адсорбційна хроматографія.

Незважаючи на різкі механізми розділення речовин у наведених різновидах хроматографічного аналізу, їх доцільно об'єднати з урахуванням техніки виконання аналізу в одну групу – рідинну колонкову хроматографію. Розділення речовин методом рідинної хроматографії можна проводити у колонках без тиску або за незначного перепаду тиску. Однак результативнішим є розділення способом високоефективної хроматографії із застосуванням спеціальних хроматографів, здатних працювати за різних температур і швидкостей потоку рухомої фази під тиском до сотень атмосфер. Для цього використовують мікроколони з малою кількістю щільно упакованого сорбенту (V_a) з незначним вільним об'ємом (V_0), що значно прискорює переміщення зон речовин, які розділяються, уздовж колонки [25].

Хроматографічні колонки.

У рідинних хроматографах використовують тонкі високоефективні набивні колонки і капілярні колонки, які потрібно заповнювати сорбентом дуже ретельно на спеціальних пристроях. Капілярні (довжина від 25 см, внутрішній діаметр 1-0,25 мм, ефективність понад 250 000 тарілок) та аналітичні набивні (довжина 3-30 см, внутрішній діаметр 2-5 мм, ефективність понад 100 000 тарілок) колонки застосовують для кількісного аналізу.

Відбирання проб елюенту на виході з хроматографічної колонки для їх подальшого аналізу здійснюють різними способами. У класичній хроматографії можна відбирати однакові об'єми елюату в градуйовані пробірки. За потреби відбирання значної кількості проб доцільно застосовувати спеціальні прилади – колектори. Вони автоматично відбирають певну кількість краплин елюату, певні

його масу чи об'єм у пробірки, які послідовно подаються під колонку. При виконанні аналізу на рідинному хроматографі детектування відбувається в режимі in-line за допомогою детектора. Детектор має реагувати на зміну хімічного складу розчину, який виходить із колонки, і передавати відповідний сигнал на реєструвальний прилад. На сьогодні запропоновано понад 20 типів детекторів. Їх можна поділити на такі групи: спектрофотометричні (UV-видимий детектор (УФВ) з матрицею діодів, флуориметричний (ФД), рефрактометричний (РД), атомно-абсорбційний (ААД), електрохімічні (полярографічний (ПД), кондуктометричний (КД), детектор електропровідності (ДЕ)), іонізаційні (транспортний полуменево-іонізаційний (ТПІД), мас-спектральний (МС)). Найчутливішим детектором, за допомогою якого можна проводити ідентифікацію невідомої речовини, є мас-спектральний. Межа визначення складає 1 пг/мл [25].

При хроматографічному аналізі використовували рефрактометричний (АД), видимий з матрицею діодів (DAD) та два мас-спектральних детектора.

Методи мас-спектрометрії є методами отримання спектрів мас іонів. Схема мас-спектрометрів відносно проста і включає три головні елементи - іонне джерело, аналізатор і детектор. При використанні різних методів іонізації речовин в іонному джерелі створюються пучки іонів як позитивних, так і негативних залежно від поставленого завдання, а іноді ті й інші одночасно. Ці пучки іонів, що містять іони різних мас, направляються далі в аналізатор, де під впливом полів різної природи формуються пучки іонів певної маси. Реєстрація пучка іонів в колекторі іонів дозволяє отримати спектр мас іонів. До іонізації речовини в мас-спектрометрії вдаються тому, що існують ефективні методи управління пучками заряджених частинок за допомогою магнітних і електричних полів [23].

Методи мас-спектрометрії використовуються для ідентифікації речовин, визначення брутто-формул речовин та їх хімічної будови.

Особливості поведінки молекул при іонізації обумовлені наявністю у них внутрішніх ступенів свободи. Таким чином, іонізація багатоатомних молекул призводить до складних процесів утворення іонів декількох типів.

Молекулярні іони - це такі іони, маса яких дорівнює масі молекули, що іонізується. До теперішнього часу немає прямих методів визначення структури іонів. Тому в мас-спектральному аналізі часто використовують припущення про ймовірність утворення молекулярного іона більше для простих, малих молекул. Зі збільшенням числа атомів в молекулі збільшується ймовірність фрагментації молекулярного іона. Так, вуглеводні з малою відносною молекулярною масою утворюють з більшою ймовірністю молекулярний іон, ніж вуглеводні з великою молекулярною масою. Такі стійкі угруповання, як бензольні кільце, сприяють утворенню молекулярного іона. Тому в ароматичних вуглеводнях ймовірність утворення молекулярного іона вище, ніж в неароматичних.

Осколкові іони. Молекулярний іон може зазнавати фрагментацію в різних напрямках, обумовлених будовою вихідної молекули і методом іонізації. Це мономолекулярний процес. У мас-спектрі деяких сполук практично відсутній молекулярний іон. Збільшення енергії іонізуючих частинок призводить до більш глибокого розпаду молекулярного іона [23].

Іони перегрупування. Однак такі прості уявлення про дисоціативну іонізацію насправді зустрічаються на певні труднощі у зв'язку з фактами, які показують, що процес іонізації супроводжується значними перебудовами в молекулі. Іонізація молекули і фрагментація молекулярного іона, що утворився, як встановлено в досить великій кількості випадків, супроводжується розривом одних і утворенням інших зв'язків.

Метастабільні іони. У процесі іонізації утворюються нестійкі (метастабільні) іони.

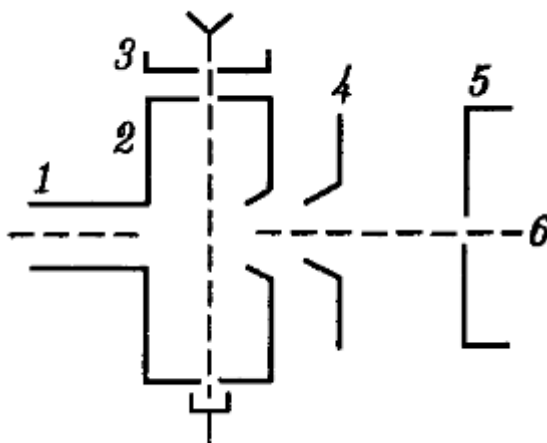
Іонізація молекул повинна проводитися в умовах, при яких утворився іон незалежно від методу іонізації й не зазнавав б жодних зіткнень з іншими молекулами або іонами. Це необхідно для встановлення взаємозв'язку між властивостями іона і молекули. Експериментально потік молекул без сутичок можна отримати при молекулярному перебігу газу і в молекулярному пучку.

Однією з основних умов молекулярного течії є витікання газу (або пару) через отвір, діаметр якого значно менше довжини вільного пробігу молекул.

Іонізація може проводитися різними методами.

- Іонізація електронним ударом. Це найбільш поширений спосіб отримання іонів у зв'язку з простотою й доступністю джерел електронів і їх високою ефективністю. Енергія іонізуючих електронів повинна перевищувати енергію іонізації молекули (~ 10 eV). Зазвичай використовують електрони з енергією 50-100 eV, так як для цього інтервалу енергій ймовірність іонізації багатьох молекул різних класів сполук має максимальне значення.

Схема іонного джерела дана на рис. 3.5. Газоподібні і легко летючі речовини надходять в джерело з системи напуску. Важко летючі і термічно нестійкі речовини випаровують безпосередньо в джерелі і у вигляді молекулярного пучка направляють в іонізаційну камеру. Позитивні іони, що утворилися в іонізаційній камері, витягуються і прискорюються електричним полем електродів, що знаходяться під напругою 1-3 кВ. Тиск в камері $\sim 10^{-3}$ Па. Основний недолік методу-неповна монохроматичність іонізуючих електронів, що обумовлює зсув і відхилення від лінійної кривої в області потенціалу іонізації або появи іона [23].



1 – напускний канал; 2 – іонізаційна камера; 3 – електронна гармата; 4 – витягаюча лінза, 5 – фокусуюча лінзи; 6 – іонний пучок

Рисунок 3.5 – Схема іонного джерела.

- Фотоіонізація. Енергія іонізуючого випромінювання становить 7-15 eV, довжина хвилі укладена в інтервалі 80-120 нм. Принципова схема

іонізаційної камери така ж, як і при електронному ударі. Для отримання монохроматичного іонізуючого світлового потоку використовують ультрафіолетове випромінювання розряду в благородних газах і дифракційну решітку як монохроматор.

- Фотоіонізаційні джерела іонів мають більш високу монохроматичність випромінювання (до $\sim 0,01$ eV), ніж у методиці електронного удару. Переваги цього методу реалізуються при подоланні великих технічних труднощів. Тому фотоіонізація ще не настільки широко застосовується, як іонізація електронним ударом.
- Іонізація електричним полем. Вона досягається на електродах у вигляді вістря або тонкого дроту при градієнті поля $\sim 10^7$ - 10^8 В/см. Під впливом такого сильного неоднорідного поля відбувається тунельний перехід електрона від молекули до анода за 10^{-12} с і утворюється позитивний іон-радикал, який виштовхується цим полем. Зазвичай при іонізації електричним полем не відбувається значної фрагментації, і спостерігають в основному молекулярні іони. Збільшення напруги призводить до дисоціативної іонізації. Недоліками методу є низьке значення іонного струму і погана відтворюваність мас-спектра[23].
- Хімічна іонізація. Цей вид іонізації здійснюється при зіткненні іона газу-реагенту з досліджуваною молекулою. Іони газу-реагенту отримують в іонізаційній камері електронним ударом. При хімічній іонізації також знижена фрагментація молекулярного іона. В якості газів-реагентів використовують CH_4 , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$, $(\text{CH}_3)_3\text{CH}$. З них отримують іони, які є сильними кислотами Льюїса. В іонно молекулярних реакціях вони або приєднують протон до молекули з утворенням іона $(\text{M} + \text{H})^+$, або відщеплюють гідрид-іон з утворенням іона $(\text{M} - \text{H})^+$.
- Поверхнева іонізація. Іонний потік можна отримати емісією позитивних іонів з поверхні, нагрітої до високих температур. У якості «робочого» металу (матеріалу для нагріву) зазвичай використовують вольфрам або окисдований

вольфрам. Температурна залежність іонних струмів в цьому методі дозволяє визначати потенціали іонізації атомів, молекул і радикалів.

- Комбіновані методи іонізації. Для збільшення ефективності дослідження різних молекулярних систем конструюють джерела, що поєднують два види іонізації: електронний удар і електричне поле або електронний удар і хімічну іонізацію. Спектри, отримані двома різними методами, можуть виявитися більш інформативними в структурних дослідженнях.

У разі мало летючих (наприклад складних органічних) з'єднань, які неможливо перевести в пар при нагріванні через розкладання, використовують додаткові методи іонізації, наприклад, електричним полем з високим градієнтом близько поверхні досліджуваного речовини (польова десорбція), або вторинну іонізацію [23].

4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ

У лабораторії присутні шкідливі, подразнюючі, пожежо- і вибухонебезпечні речовини та матеріали, використовується теплова, електрична енергія та енергія хімічних реакцій.

Науково-дослідна робота виконувалася з врахуванням вимог охорони праці. На основі аналізу шкідливих та небезпечних виробничих факторів розроблено заходи щодо оптимізації умов праці на робочому місці, пожежної безпеки та безпека навколишнього середовища [28].

4.1 Виявлення та аналіз шкідливих і небезпечних факторів. Заходи з охорони праці

4.1.1 Повітря робочої зони

Згідно ДСН 3.3.6.042-99 роботи, що виконуються в лабораторії, належать до категорії II б (середньої важкості) [29]. У таблиці 6.1. наведено характеристики санітарних норм параметрів мікроклімату для хіміко-технологічної лабораторії.

Температура повітря в приміщенні є оптимальною і становить 18 °С в холодний період року та 21 °С в теплий період року. Відповідають нормі також значення відносної вологості повітря та швидкості руху повітря в лабораторії. Тобто мікроклімат приміщення відповідає санітарним нормам. В холодний період року фактичні значення параметрів мікроклімату підтримуються за рахунок використання системи центрального водяного опалення.

У хіміко-технологічній лабораторії використовується вентиляційна система загальнообмінного типу та встановлена витяжна шафа, що представляє собою ковпак великої ємності, всередині якого проводяться роботи зі шкідливими речовинами [30].

Таблиця 6.1 – Санітарні норми параметрів мікроклімату в лабораторії

Категорія роботи	Період року	Параметри мікроклімату	Нормовані значення мікроклімату	
			Оптимальні	Фактичні
ІІ б	Холодний	Температура, °С	17 – 19	18
		Відносна вологість повітря, %	40 – 60	50
		Швидкість руху повітря, м/с	0,2	0,2
	Теплий	Температура, °С	20 – 22	21
		Відносна вологість повітря, %	40 – 60	50
		Швидкість руху повітря, м/с	0,3	0,3

У таблиці 6.2 наведена коротка санітарна характеристика приміщення лабораторії.

Таблиця 6.2 – Коротка санітарна характеристика приміщення хіміко-технологічної лабораторії

Назва лабораторії	Шкідливі речовини, що виділяються, причини їх виділення	Група шкідливої речовини, характеристика шкідливого впливу	ГДК шкідливої речовини у повітрі робочої зони, мг/м ³	Клас небезпечності шкідливої речовини	Засоби індивідуального захисту: тип, марка, стандарт	Засоби доікарняної допомоги	Методи контролю вмісту шкідливих речовин у повітрі робочої зони	Клас лабораторії з СН 245-71	Санітарна група лабораторного процесу згідно зі СНіП 2.09.04-87
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Хіміко-технологічна лабораторія	Озон Внаслідок роботи озонатору.	Токсична дія ураження легенів та органів дихання	0,1	I	Халат ГОСТ 12.4.103-83, напівмаска ГОСТ 12.4.034-85, захисні окуляри	Одягти респіраторну маску	Візуальний контроль.	V	1a
	Сульфатна кислота Внаслідок розлиття.	Токсична дія загального характеру. Подразнюючий і шкірно-резорбтивний ефект. Діє на ЦНС.	50	IV	Халат ГОСТ 12.4.103-83, захисні рукавиці	Промивання місця потрапляння реактиву водою, промити слабким розчином лугу	Періодичний контроль за допомогою індикаторних методів аналізу.		
	Перманганат калію, внаслідок розлиття, (поступання через шкіру незначне).	Токсична дія загального характеру. Ураження внутрішніх органів.	—	II	Халат ГОСТ 12.4.103-83, захисні рукавиці	Промивання місця потрапляння реактиву водою.	Фотометричний метод (в присутності нітрату срібла).		

4.1.2 Освітлення робочої зони

Згідно ДБН В.2.5-28-2006 в лабораторії виконуються зорові роботи IV розряду. Використовується система природного бокового освітлення, що здійснюється через світлові отвори (вікна) в зовнішній стіні та система штучного загального рівномірного освітлення. Санітарні норми параметрів освітлення наведені в таблиці 6.3 [30].

Фактичне значення освітленості при використанні штучного освітлення становить 300 лк і відповідає нормі.

В якості джерел штучного освітлення використовуються люмінесцентні світильники ВОД з лампами ЛБ, які розміщені у верхній зоні приміщення для здійснення загального рівномірного та загального локалізованого освітлення. Світильники за своєю будовою є захищеними від пилу, вологи і хімічно активного середовища. Контроль освітленості проводиться один раз на півроку та після кожного ремонту системи освітлення за допомогою люксметра Ю-116.

Таблиця 6.3 – Санітарні норми і фактичні значення параметрів освітлення

Середньої точності	Характеристика зорової роботи	Розряд зорової роботи	Штучне освітлення				Природне освітлення		Суміщене освітлення	
			Освітленість, лк				КПО, e_n , %			
			При системі комбінованого освітлення			При системі загального освітлення	При верхньому або комбінованому освітленні	При боковому освітленні	При верхньому або комбінованому освітленні	При боковому освітленні
			всього	у т. ч. від загального	Фактичне значення					
Va		750	200	300	300	4	1,5	2,4	0,9	

4.1.3 Захист від шуму та вібрації

Джерелами шуму та вібрації в лабораторії є витяжні шафи, мішалки, компресори та центрифуга.

Згідно ДСН 3.3.6.037-99 допустимий рівень звуку при виконанні висококваліфікованої роботи, вимірювальної та аналітичної роботи складає 60 дБА.

Загальний фактичний рівень шуму при виконанні науково-дослідної роботи складав 52 дБА, і, отже, не перевищував допустимі норми. Таким чином, розробляти додаткові заходи щодо зниження рівня шуму немає потреби.

4.1.4 Електробезпека

Згідно з ПУЕ у відповідності до ступеня небезпеки ураження електричним струмом лабораторія належить до приміщень 2 категорії – особливо небезпечні приміщення через наявність фактичного агресивного середовища.

У лабораторії використовується електрообладнання, яке живиться від трифазної чотирьохпровідної електромережі змінного струму з частотою 50 Гц та напругою 380/220 В з глухозаземленою нейтраллю.

Ураження людей електричним струмом можливе при порушенні електроізоляції, коли під напругою можуть опинитися струмопровідні елементи обладнання. У цьому випадку заходом запобігання ураження людей електричним струмом є ізоляція струмопровідних частин. Струмопровідною також є підлога. Для захисту від ураження струмом використовується керамічна плитка.

Ураження людини електричним струмом в умовах робочої зони може виникнути за умов дотику до металевих корпусів обладнання та незаземлених металевих предметів, які опинилися під напругою.

Джерелами ураження електричним струмом є випрямлячі, струмопровідники, а також металевий корпус лінії. Причиною ураження може бути перехід напруги мережі 220 В в ланцюг живлення лінії в результаті порушення цілісності ізоляції.

Розраховуємо силу струму, що проходить крізь тіло людини при одно- і двофазному дотику до струмопровідних елементів, що перебувають під напругою:

$$I_{\text{л}} = \frac{U_{\phi} \cdot 10^3}{R_{\text{л}} + R_o} \text{ мА} . \quad (6.1)$$

де $U_{\phi} = 220$ – фазова напруга, В;

$R_{\text{л}} = 2000$ – опір людини в самих несприятливих умовах, не враховуючи опір підлоги, Ом;

$R_o = 4$ – опір заземлення нейтралі, Ом.

Відповідно до ГОСТ 12.1.038-84 в нормальному режимі роботи електрообладнання $I = 0,3$ мА, $U = 2$ В, при аварійному – $I = 6$ мА, $U = 36$ В.

$$I_{\text{л}} = \frac{220 \cdot 10^3}{2000 + 4} = 109,78 \text{ мА} . \quad (6.2)$$

Напруга дотику:

$$U_{\text{д}} = I_{\text{л}} \cdot R_{\text{л}} = 0,11 \cdot 2000 = 220 \text{ В} . \quad (6.3)$$

Отже, як бачимо розраховані значення $I_{\text{л}}$ і $U_{\text{д}}$ значно перевищують наведені вище нормативні значення. Це свідчить про те, що при порушенні вимог правил будови електрообладнання у приміщенні лабораторії можливі електротравми з тяжкими наслідками [30].

Оскільки, в умовах лабораторій небезпечною є дія на людину будь-якого відчутного струму, захисту від випадкового дотику підлягають всі

струмоведучі частини обладнання незалежно від напруги. В особливо тяжких умовах знаходиться ізоляція електрообладнання, яке знаходиться у витяжній шафі. Тому мережеві шнури з поліхлорвініловою ізоляцією по всій довжині захищені гумовим шлангом.

Для забезпечення електробезпеки використовуються окремо чи у поєднанні один з одним такі заходи та засоби:

- електроізоляція струмоведучих частин;
- електрозахисні засоби: діелектричні рукавиці, діелектричне взуття, ізолювальні підставки, плакати та знаки безпеки;
- захисне заземлення;
- захисне відключення електроустановок при виникненні в них небезпеки ураження струмом. Під час виконання науково-дослідної роботи використовується апаратура з заземленням І класу, тобто заземлення відбувається автоматично при включенні вилки в розетку .

4.2 Безпека в надзвичайних ситуаціях

4.2.1 Атестація робочих місць

Оцінка фактичного стану праці на робочому місці проводиться за даними атестації робочого місця й спеціальних інструментальних вимірів рівнів факторів виробничого середовища, які відображені на карті умов праці робочого місця дослідника (таблиця 6.5).

Дата 23.06.2015

Відповідальний Федоренко О.В.

Назва дільниці: НТУУ «КПІ», корпус №4, лабораторія № 018

Таблиця 6.5 – Карта умов праці на робочому місці

п/п	Фактори виробничого середовища	Норматив ГДК у робочій зоні	Фактичне значення	Ступінь шкідливості фактора, бали	Тривалість за зміну, Т	Шкідливість фактична, бали
1	2	3	4	5	6	7
1	Шкідливі хімічні речовини, мг/м ³ :					
	Озон (I клас небезпеки)	0,1	-	1	1	1
	Сульфатна кислота (IV клас небезпеки)	50	-	1	0,2	0,2
	Перманганат калію (II клас небезпеки)	-	-	1	0,04	0,04
2	Мікроклімат у приміщенні:					
	Температура повітря, °C	17 - 19	18	-	1	-
	Швидкість повітря, м/с	0,2	0,2	-	1	-
	Відносна вологість повітря, %	60-40	50	-	1	-
3	Напруженість праці:					
	Увага (% часу зміни)	70	70	-	0,7	-
	Час спостереження за ходом лабораторного процесу без активних дій, % тривалості зміни	20	20	-	0,4	-
4	Освітленість в приміщенні, лк	300	300		0,5	-
5	Виробнича і локальна вібрація	63	32		0,3	-
6	Інфразвук, дБ	-	-	-	-	-
7	Ультразвук, дБ	110	110	-	-	-

Сумарна фактична шкідливість становить 1,24 бали. Розмір доплати до тарифної ставки буде становити 4 %.

Згідно з даними карти умов праці на робочому місці інженера воно підлягає раціоналізації. У відповідних підрозділах наведені засоби і заходи для забезпечення здорових і безпечних умов праці та їх покращення.

4.2.2 Безпека проведення експериментальної частини НДР

Експериментальна частина НДР виконувалася в лабораторіях № 018 корпусу №4 Національного технічного університету України «Київського політехнічного інституту». В лабораторії працювало 3 особи, на кожного працівника припадало: площа 35 м^2 та об'єм 60 м^3 , що відповідає санітарним нормам.

В експериментах використовувався скляний лабораторний посуд. При порушенні правил роботи з ним можливі механічні порізи шкіри. Особливо небезпечним є посуд, забруднений сірчаною кислотою, оскільки при потраплянні на шкіри можливі хімічні опіки [30].

В процесі проведення НДР використовувалися наступні прилади:

- електрична плитка;
- озонатор;
- УФ-лампа;
- насос.

Для забезпечення безпеки працівника передбачені наступні дії:

- всі роботи проводяться в спеціальному одязі;
- всі дослід з концентрованими речовинами проводяться в витяжній шафі при наявності спеціального одягу і захисних окулярів, перед початком роботи перевіряється наявність руху повітря у витяжній шафі;
- електричні прилади вмикаються у справні розетки;
- в кінці робочого дня вимикають електроенергію і воду;
- обов'язково передбачені медичні аптечки.

Порядок допуску персоналу до самостійної роботи в лабораторії неорганічного синтезу: до самостійної роботи в хімічній лабораторії допускаються особи, які досягли 18-річного віку, пройшли медичний огляд, професійно навчені, пройшли вступний первинний інструктаж з охорони праці та пожежної безпеки, засвоїли методики виконання науково-дослідної роботи.

Всі хімічні реактиви, що використовуються у науково-дослідній роботі, зберігаються безпосередньо в приміщенні лабораторії. Хімічно чисті реактиви зберігаються в скляній тарі у витяжній шафі. Хімічні реактиви, що піддаються дії світла, зберігаються в склянках, виготовлених з темного скла або обгорнутих чорним папером, в затемненій частині лабораторії. Хімікати в дрібній тарі зберігаються на стелажах відкритого типу. Хімічні реактиви зберігаються в щільно закритих банках та інших сосудах з наклеєними на них етикетками, на яких вказані точна назва речовини та її характеристика (вогнебезпека, концентрація).

4.2.3 Пожежна безпека

Причинами виникнення загорання і вибуху в приміщенні лабораторії можуть бути [30]:

- перенавантаження електрообладнання та його нагрівання;
- коротке замикання при пошкодженні електроізоляції електрообладнання;
- теплова дія;
- механічне пошкодження електромережі;
- накопичення зарядів статичної електрики;
- прямий удар блискавки в будівлю;
- занесення високих потенціалів блискавки в приміщення.

Для усунення причин виникнення загорання і вибуху у лабораторії вживаються наступні заходи і засоби:

— застосування первинних засобів гасіння пожеж — вогнегасників;

— встановлення плавких запобіжників;

— передбачено аварійне відключення установок у випадку виникнення загорання;

— використовуються засоби колективного захисту від статичної електрики згідно з ГОСТ 12.4.124-83, а саме використовується відвід зарядів за допомогою заземлення;

— встановлений блискавкозахист за допомогою стрижньового блискавковідводу.

Показники пожежної та вибуховонебезпечних речовин та матеріалів, що знаходяться в лабораторії, наведено в таблиці 6.6.

Таблиця 6.6 – Показники пожежної та вибухової небезпечності речовин та матеріалів. Класифікація лабораторії пожежо- та вибуховонебезпечності

Назва дільниць, приміщень	Речовини, що мають обіг у виробн. ГОСТ	Агрегатний стан речов. в норм. умовах	Горючість, займистість	Показники пожежо- і вибуховонебезпечності, °C			Вибухонебезпечні суміші з повітрям		Вогнегасячі засоби	Категорія приміщення за ОНТП 34- 86	Клас приміщення (зони) і зовнішніх установок згідно з ПУЕ	Категорія об'єкта і тип зони захисту по влаштуванню грозозахисту згідно з БН 305-77
				Температура спалаху	Температура займання	Температура самозаймання	Категорія	група				
Хіміко-технологічна лабораторія №133	Деревина	тв.	горить	225	225	260	T3	ПА	ВВ-2, ВВ-5	В	В-16	II-б
	Гума	тв.	горить	-	220	-	T3	ПА	ОУ-5			

З метою зменшення пожежної небезпеки всі конструкції виконані на 90 % з негорючих матеріалів. Електропроводка проведена ззовні витяжної шафи, вимикачі та розетки також знаходяться поза витяжною шафою.

З метою оптимізації процесу пожежогасіння у випадку виявлення полум'я в лабораторії знаходяться первинні засоби пожежогасіння (пожежний інвентар: покривала з негорючого теплоізоляційного полотна, грубововняні тканини, ящики з піском, пожежні відра, совкові лопати; пожежний інструмент: гаки, ломы, сокири тощо; вогнегасники) у спеціально відведеному місці, про місцерозташування якого інструктують всіх працівників лабораторії.

Приміщення лабораторії обладнане пожежною сигналізацією, а також в лабораторії розміщено план евакуації при виникненні пожежі.

4.2.4 Аналіз безпеки об'єкта

Згідно з Положенням «про аналіз безпеки об'єкта» лабораторія № 018 корпусу №4 Національного технічного університету України «Київського політехнічного інституту» відноситься до категорії потенційно небезпечних об'єктів, рівень Б. Згідно з класифікацією пожеж за ГОСТ 27331-87, пожежа відноситься до класу В підкласу В2, який характеризується горінням рідких речовин розчинних у воді (спирт, ацетон та ін.).

Надзвичайні ситуації можуть виникнути в разі: виходу з ладу водопостачання, підвищеної загазованості приміщення, розливу розчинів концентрованих реагентів, виходу з ладу механічного та електричного обладнання, займання або самозаймання речовин, виходу з ладу вентиляції.

В разі аварійної ситуації забороняється допускати сторонніх осіб в небезпечну зону, повідомити про те, що сталося керівника робіт. Особи, які зайняті ліквідацією аварій, повинні бути забезпечені індивідуальними засобами захисту. При виникненні пожежі викликати пожежну частину та приступити до гасіння підручними засобами пожежогасіння. Якщо є

потерпілі надавати їм першу медичну допомогу; при необхідності викликати швидку допомогу. Виконувати всі вказівки керівника робіт по ліквідації небезпеки [28].

Оцінка надійності захисту робітників і службовців об'єкта з використанням захисних споруд за місткістю.

1. 1) Розраховуємо кількість місць $M_{пр}$ за площею приміщення для укриття людей, $S_{пр}$, виходячи з норми на одну людину: $S_1=0,2 \text{ м}^2$, якщо висота h становить 2,15-2,9 м, що дозволяє встановити двохярусні нари, S_1 становить $0,4 \text{ м}^2$, якщо висота h становить 2,9-3,5 м, що дозволяє встановити трьохярусні нари.

$$M_{пру} = \frac{S_{пр}}{S_1} = \frac{35}{0,5} = 70 \text{ чол.}; \quad (6.4)$$

$$M_8 = \frac{S_{пр}}{S_1} = \frac{220}{0,5} = 440 \text{ чол.}; \quad (6.5)$$

$$M_{12} = \frac{S_{пр}}{S_1} = \frac{220}{0,5} = 440 \text{ чол.} \quad (6.6)$$

2. Розраховуємо кількість місць за об'ємом приміщень M_0 . Ця кількість повітря передбачається для забезпечення життєдіяльності людей протягом 3-4 годин на випадок, коли буде порушено повітропостачання. Для цього визначимо об'єм всіх приміщень в зоні герметизації основних і допоміжних.

$$M_{опру} = \frac{(S_{пр} + S_{д}) \cdot h}{1,5} = \frac{(35 + 7) \cdot 2,3}{1,5} = 64 \text{ чол.}; \quad (6.7)$$

$$M_{08} = \frac{(S_{пр} + S_{д}) \cdot h}{1,5} = \frac{(220 + 78 + 10) \cdot 2,2}{1,5} = 451 \text{ чол.}; \quad (6.8)$$

$$M_{012} = \frac{(S_{\text{пр}} + S_{\text{д}}) \cdot h}{1,5} = \frac{(220 + 78 + 10) \cdot 2,2}{1,5} = 451 \text{ чол.} \quad (6.9)$$

3. Порівнюємо кількість місць з площею та за об'ємом і визначаємо фактичну місткість сховищ (менша за значенням):

$$M_{\text{пру}} = \min\{70; 64\} = 64 \text{ чол.}; \quad (6.10)$$

$$M_8 = \min\{451; 440\} = 440 \text{ чол.}; \quad (6.11)$$

$$M_{12} = \min\{451; 440\} = 440 \text{ чол.} \quad (6.12)$$

4. Розраховуємо загальну місткість усіх захисних споруд об'єкта:

$$M_3 = M_{\text{пру}} + M_8 + M_{12} = 64 + 440 + 440 = 944 \text{ чол.} \quad (6.13)$$

5. Визначаємо коефіцієнт місткості захисних споруд об'єкта:

$$K_{\text{м}} = \frac{M_3}{N} = \frac{944}{800} = 1,18. \quad (6.14)$$

6. Визначаємо необхідну кількість нар в кожній захисній споруді. Висота 2,3 м дозволяє встановити двохярусні нари (одні нари на 5 чоловік).

$$H_{\text{пру}} = \frac{M_{\text{пру}}}{5} = \frac{64}{5} = 12 \text{ нар}; \quad (6.15)$$

$$H_8 = \frac{M_8}{5} = \frac{440}{5} = 88 \text{ нар}; \quad (6.16)$$

$$H_{12} = \frac{M_{12}}{5} = \frac{440}{5} = 88 \text{ нар.} \quad (6.17)$$

8. Всього потрібно нар:

$$H = H_{\text{пру}} + H_8 + H_{12} = 12 + 88 + 88 = 188 \text{ нар.} \quad (6.18)$$

Захисні споруди, що є на території НТУУ “КПІ”, дозволяють укрити всіх студентів та робітників корпусу № 4 при найбільшій кількості людей у випадку виникнення надзвичайної ситуації.

Для всіх захисних споруд необхідно придбати 188 двоярусних нар.

ВИСНОВКИ

В останні роки наявність антибіотиків в екологічних системах отримали особливу увагу. Ці сполуки постійно накопичуються у навколишньому середовищі і стійкі до біодеградації. Навіть при низьких рівнях концентрації, в яких вони виявлені, вони можуть привести до шкідливих наслідків або у водних або земних екосистем. З цих причин, було досліджено деякі класи антибіотиків та процеси їх деградації, для вирішення проблем забруднення навколишнього середовища.

Провівши аналіз літературних джерел встановлено, що кращим рішенням для обробки стічних вод, що містять антибіотики, є використання розширених окисних процесів (AOPs) на основі різноманітних комбінацій окисників.

При дослідженні різних систем розширених окисних процесів, найкращий результат був отриманий за комбінації UV/O₃. Ступінь видалення сульфактаму з води складає 39% при концентрації полютанта 200 мг/дм³ при рН ~8-10. Зі зменшенням концентрації ступінь видалення зменшується. При використанні каталізаторів(Fe²⁺, TiO₂) видалення речовин не спостерігається.

Дослідження видалення тетрацикліну з води показало, що найкраще очищення проходить при використанні системи UV/O₃ та збільшеній концентрації озону, було досягнуто збільшення ефективності процесу до 100 %.

При концентрації тетрацикліну 75мг/дм³ ступінь видалення склав 96%, 375мг/дм³-30%. Таке зниження ступеня очищення пояснюється недостатньою кількістю окисного агента в системі. Також встановлено, що зміна рН середовища практично не впливає на процес руйнування тетрацикліну, але при підтриманні лужного середовища процес перебігає повільніше, але досягається більша ступінь видалення.

Також було досліджено процес очищення модельних розчинів фармацевтичних субстанцій приготованих на водопровідній воді. Для

моделей сульфактаму збільшення ефективності видалення (у порівнянні з моделями на дистильованій воді) не спостерігалось. При концентрації сульфактаму 200 мг/дм^3 ступінь очистки склала 20%, а при 20 мг/дм^3 - 5%. Для моделей тетрацикліну збільшення ефективності видалення (у порівнянні з моделями на дистильованій воді) не спостерігалось. При концентрації тетрацикліну 75 мг/дм^3 ступінь видалення склав 96%.

Провівши ряд дослідів по видаленню антибіотиків з водних розчинів, було встановлено, що раціональними умовами для проведення процесу деструкції є рН 8-10 та різна (в залежності від сполуки) кількість озону.

На основі прецедентних методів досліджень (рідинна та газова хроматографія з мас-спектральним та мульти-спектральним детектором, спектроскопія ядерного магнітного резонансу, УФ та видима спектроскопія та потенціометрія) було запропоновано механізми деструкції сульфактаму та тетрацикліну за різних значень рН та різних вихідних окиснювачів відповідно.

Розроблені умови процесу були перевірені в промислових умовах на базі ТОВ «Сервісний центр регенерації масел».

Науково-дослідна робота виконувалася з врахуванням вимог охорони праці. На основі аналізу шкідливих та небезпечних виробничих факторів розроблено заходи щодо оптимізації умов праці на робочому місці, пожежної безпеки та безпеки навколишнього середовища.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Антибиотики в воде! [Електрон. ресурс]. – Режим доступу: http://www.vetom.com.ua/news/url/antibiotiki_v_vode – Загол. з екрана. – Мова рос.
2. Homem V. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices [Text] / Vera Homem, Lúcia Santos - A review. Science of the Total Environment. – 2011. – Vol.92 (10).–2304-2347 p.
3. Xu, W.-H. Determination of selected antibiotics in the Victoria Harbour and the Pearl River, South China using highperformance liquid chromatographyelectrospray ionization tandem mass spectrometry [Text] / G. Zhang, S.-C. Zou, Li, X.-D. Liu, Y.-C.//Environ. Pollut. – 2007. – Vol.145, –672-679p.
4. Drugs in the water [Електрон. ресурс]. – Режим доступу: http://www.health.harvard.edu/newsletter_article/drugs-in-the-water – Загол. з екрана. – Мова англ.
5. Фармакологія. Підручник для студентів медичних факультетів [Текст] : навч. посіб. для студ. медичних факультетів. / Чекман І.С., Горчакова Н.О., Казак Л.І. та ін. / Видання 2-ге – Вінниця: Нова Книга, 2011. – 784 с – ISBN-13: 978-966-382-384-3.
6. Eckenfelder W.W. Wastewater treatment. In:Kirk, E.R., Othmer, D.F., Kroschwitz, J.I., Howe-Grant, M. (Eds.)//KirkeOthmer Encyclopedia Chemical Technology. – 2007, John Wiley & Sons, New York.
7. Deborde M. Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment e kinetics and mechanisms: a critical review. [Text] / M. Deborde, U. von Gunten// Water Res – 2008. – Vol. 42–13-51 p.
8. Navalon, S. Reaction of chlorine dioxide with emergent water pollutants: products study of the reaction of three b-lactams antibiotics with ClO₂. [Text] / S. Navalon, M. Alvaro, H. Garcia. // Water Res. – 2008. – Vol.42.–1935-1942 p.

9. Adams, C. Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes. [Text] / C. Adams, M. Asce, Y Wang, K. Loftin, M. Meyer // J. Environ. Eng. – 2002. – Vol.128. – 253-260 p.
10. Chen W.-R. Adsorption and transformation of tetracycline antibiotics with aluminium oxide. [Text] / W.-R. Chen, C.-H. Huang // Chemosphere – 2010. – Vol.79. – 779-785 p.
11. Li S.-Z. Membrane (RO-UF) filtration for antibiotic wastewater treatment and recovery of antibiotics. [Text] / S.-Z. Li, X.-Y. Li, D.-Z. Wang. // Sep. Purif. Technol. – 2004. – Vol.34. – 109-114 p.
12. Ikehata K. Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: a review. [Text] / K. Ikehata, N.J. Naghashkar, M.G. El-Din // Ozone Sci. Eng. – 2006. – Vol.28. – 353-414 p.
13. Arslan-Alaton I. Ozonation of procaine penicillin G formulation effluent. Part I: Process optimization and kinetics. [Text] / I. Arslan-Alaton, A.E. Caglayan. // Chemosphere – 2005. – Vol.59. – 31-39 p.
14. Balcioglu I.A. Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O_3 and O_3/H_2O_2 processes. [Text] / I.A. Balcioglu, M. Ötöker. // Chemosphere – 2003. – Vol.50. – 85-95 p.
15. Kaniou S. Photocatalytic oxidation of sulfamethazine. [Text] / S. Kaniou, K. Pitarakis, I. Barlagianni, I. Poulios. // Chemosphere – 2005. – Vol.60. – 372-380 p.
16. Palominos R. Photocatalytic oxidation of the antibiotic tetracycline on TiO_2 and ZnO suspensions. [Text] / R. Palominos, M.A. Mondaca, A. Giraldo, G. Peñuela, M. Pérez-Moya, H.D. Mansilla // Catal. Today – 2009. – Vol.144. – 100-105 p.
17. Jara C.C. Electrochemical removal of antibiotics from wastewater. [Text] / C.C. Jara, D. Fino, V. Specchia, G. Saracco, P. Spinelli // Appl. Catal. B – 2007. – Vol. 70. – 479-487 p.
18. Hirsch R. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. [Text] / R. Hirsch, T. Ternes, K. Haberer, K.-L. Kratz // Sci. Total Environ. – 1999. – Vol. 225. – 109-118 p.

19. Zhang, G. Feasibility study of treatment of amoxicillin wastewater with a combination of extraction, Fenton oxidation and reverse osmosis. [Text] / G. Zhang, S. Ji, B. Xi // Desalination – 2006. – Vol. 196.– 32-42 p.
20. Sánchez-Polo, M. Removal of pharmaceutical compounds, nitroimidazoles, from waters by using the ozone/carbon systems. [Text] / M. Sánchez-Polo, J. Rivera-Utrilla, G. Prados-Joya, M.A. Ferro-García, I. Bautista- Toledo. // Water Res. – 2008. – Vol. 42.– 4163-4171 p.
21. Molinari, R. Heterogeneous photocatalytic degradation of pharmaceuticals in water by using polycrystalline TiO_2 and a nanofiltration membrane reactor. [Text] / R. Molinari, F. Pirillo, V. Loddo, L. Palmisano. // Catal. Today, – 2006. – Vol. 118–205-213 p.
22. Державна фармакопея України [Текст] : 1-е вид. - Доповнення 2. – Харків: Державне підприємство «Науково-експертний фармакопейний центр», 2008.- 620 с.
23. Пентин, Ю.А. Физические методы исследования в химии [Текст]/ Учеб. для вузов / Ю.А. Пентин, Л.В. Вилков - М. : Мир : АСТ, 2003. - 683 с. – ISBN 5-03-003470-6.
24. Астрелін, І.М. Методичні рекомендації до виконання лабораторних робіт з дисципліни «Технологія та обладнання одержання питної та технічної води» для студентів хіміко-технологічного факультету спеціальності 7.05130101, 8.05130101 «Хімічні технології неорганічних речовин» / Уклад.: І.М. Астрелін, Н.М. Толстопалова, Т.І. Обушенко, І.В. Косогіна, Г.В. Кринець, О.Б. Костоглод. – К.: ІВЦ «Видавництво «Політехніка» – Електронне видання – 2012 – 76 с
25. Федорченко, С. В. Хроматографічні методи аналізу : навч. посіб. /Федорченко С.В., Курта С.А. – Івано-Франківськ :Прикарп. нац. ун-т ім. В. Стефаника, 2012. – 146 с.
26. Luu, H.T. Degradation and changes in toxicity and biodegradability of tetracycline during ozone/ultraviolet-based advanced oxidation. [Text] / H.T. Luu, K.

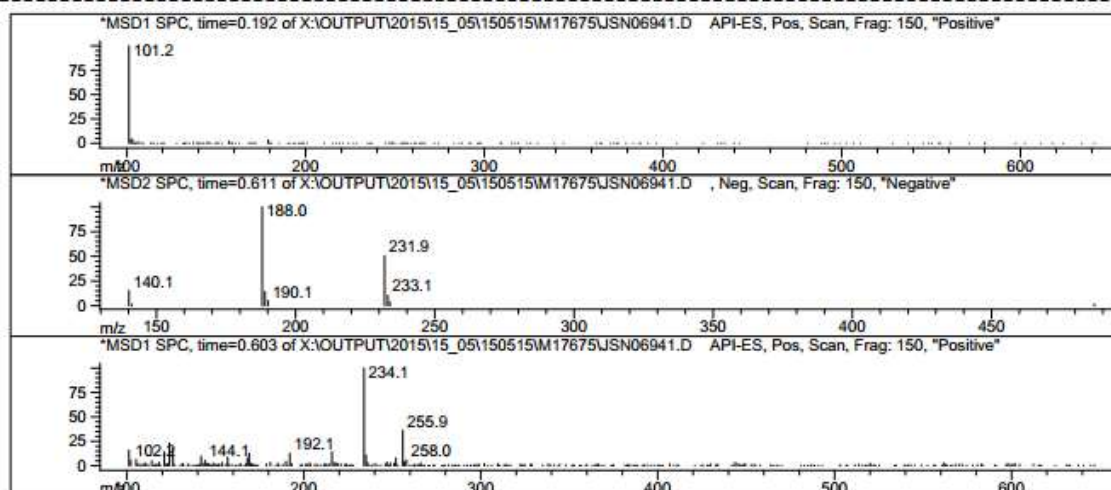
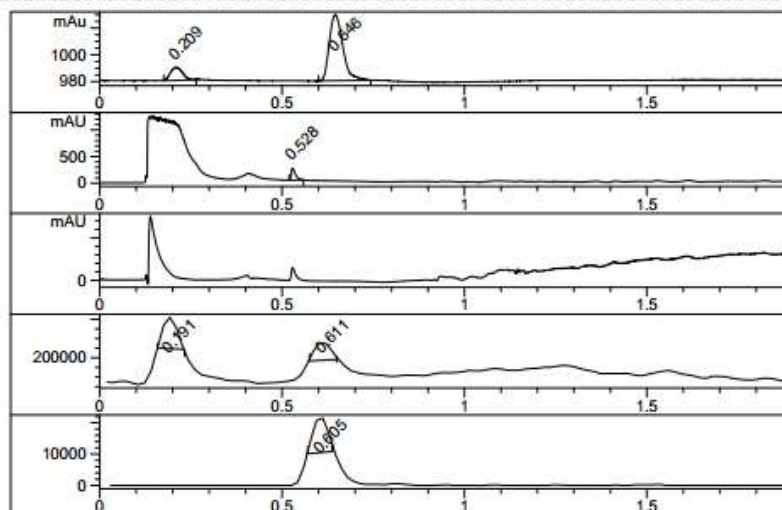
- Lee//Water Sci Technol – 2014. – Vol. 70, №7 – 1229-1235p. doi: 10.2166/wst.2014.350.
27. Spector, A. 1998, The aqueous humor is capable of generating and degrading H_2O_2 . [Text] / A. Spector, W. Ma, RR. Wang // Invest Ophthalmol Vis Sci. – 1998.– Vol. 39, №7 – 1188-1197p.
28. Методичні вказівки до виконання розділу «Охорона праці та безпека в надзвичайних ситуаціях в дипломних проектах і роботах для спеціалістів і магістрів хіміко-технологічного факультету і факультету біотехнології та біотехніки» [Текст]/ Уклад.: А. Т. Орленко, Н. А Праховнік, Ю.О. Полукаров – К.: НТУУ «КШ», 2012. – 62 с.
29. Охрана труда в химической промышленности [Текст]: учеб. для студ.ЮШ.-ТЄХ. спец. / Г. В. Макаров, А. Я. Васин, Л. К. Маринина, П. И. Софийский, В. А. Старобинский, Н. И. Торопов. – М., Химия, 1989. – 496 с: ил. – Библигр.: с. 494-496. – 35000 экз. – ISBN 5-7245-0246-1.
30. Беспмятной, Г. П., Кротов Ю. А. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде [Текст]/ Справочник/ ред. С. Л. Томарченко. – Л., Химия, 1985. – 528 с: ил. – Библигр.: с. 515-518. – Предм.указ.: с. 519-527. – 32000экз. – УДК(614,71+614.777)/083.

ДОДАТОК А

S-m(вихідний розчин)

-.o.-Syntez Purity Report -.o.-

System: Agilent 1100 LC/MSD SL Mobile phase: A-H₂O+0.1% HCOOH; B-MeCN+0.1% HCOOH
 Detector: Diodearray G1315B (DAD1) Separation column: Rapid Resolutionn HT Cartige 4.6x30mm,
 MassQuad G1956B (MSD1-Pos, MSD2-> 1.8-Micron, Zorbax SB C-18



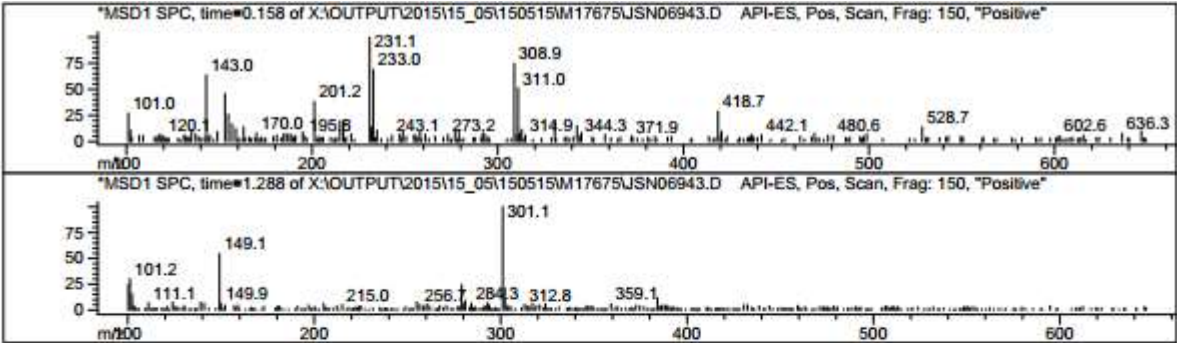
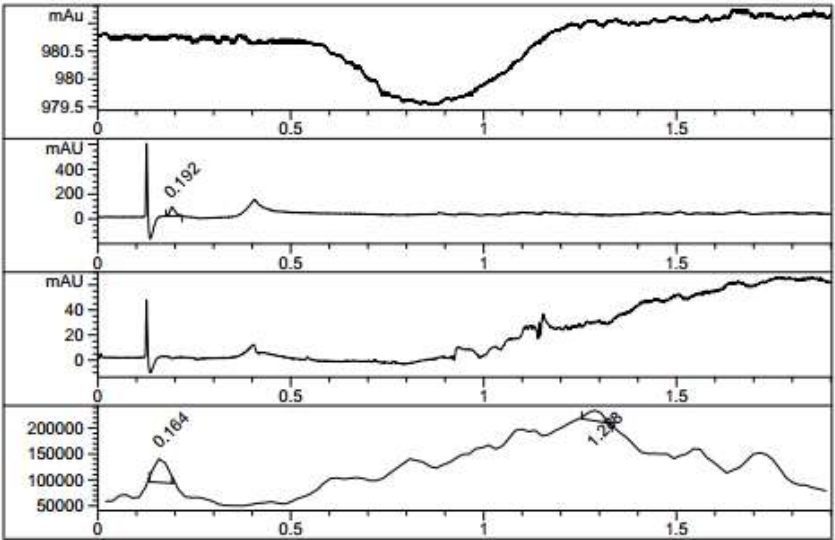
#	Signal	R.Time	Area %
1	ADC1 A, ELSD	0.209	14.956
2		0.646	85.044
#	Signal	R.Time	Area %
1	DAD1 A, Sig=215,4 Ref=off	0.528	100.000
#	Signal	R.Time	Area %
1	MSD1 TIC, MS File	0.191	62.538
2		0.611	37.462
#	Signal	R.Time	Area %
1	MSD2 TIC, MS File	0.605	100.000

S-m(90 XB)

-.-Syntez Purity Report -.-

System: Agilent 1100 LC/MSD SL
Detector: Diodearray G1315B (DAD1)
MassQuad G1956B (MSD1-Pos, MSD2->

Mobile fase:A-H2O+0.1%HCOOH;B-MeCN+0.1%HCOOH
Separation column:
Rapid Resolutionn HT Cartige 4.6x30mm,
1.8-Micron, Zorbax SB C-18



#	Signal	R.Time	Area %
1	DAD1 A, Sig=215,4 Ref=off	0.192	100.000

#	Signal	R.Time	Area %
1	MSD1 TIC, MS File	0.164	69.486
2		1.288	30.514

S-m(120 XB)

- .o.-Syntez Purity Report -.o.-

System: Agilent 1100 LC/MSD SL

Detector: Diodearray G1315B (DAD1)

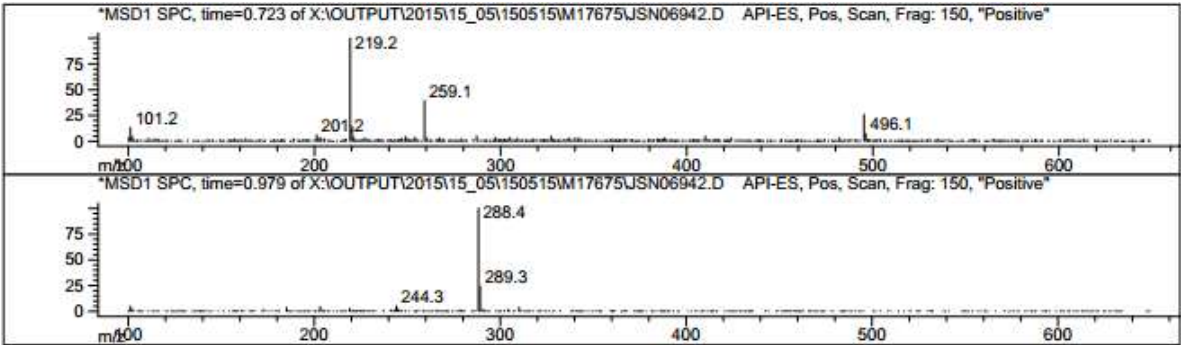
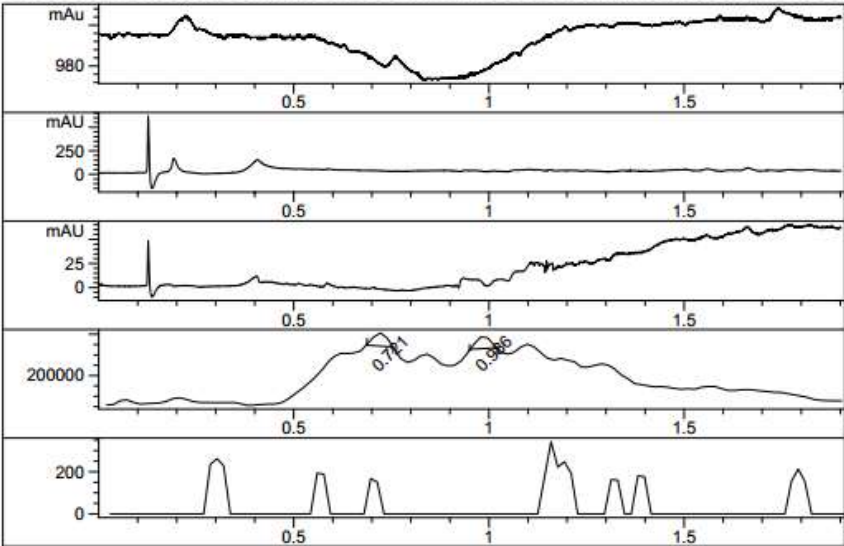
MassQuad G1956B (MSD1-Pos, MSD2->

Mobile fase:A-H2O+0.1%HCOOH;B-MeCN+0.1%HCOOH

Separation column:

Rapid Resolutionn HT Cartige 4.6x30mm,

1.8-Micron, Zorbax SB C-18



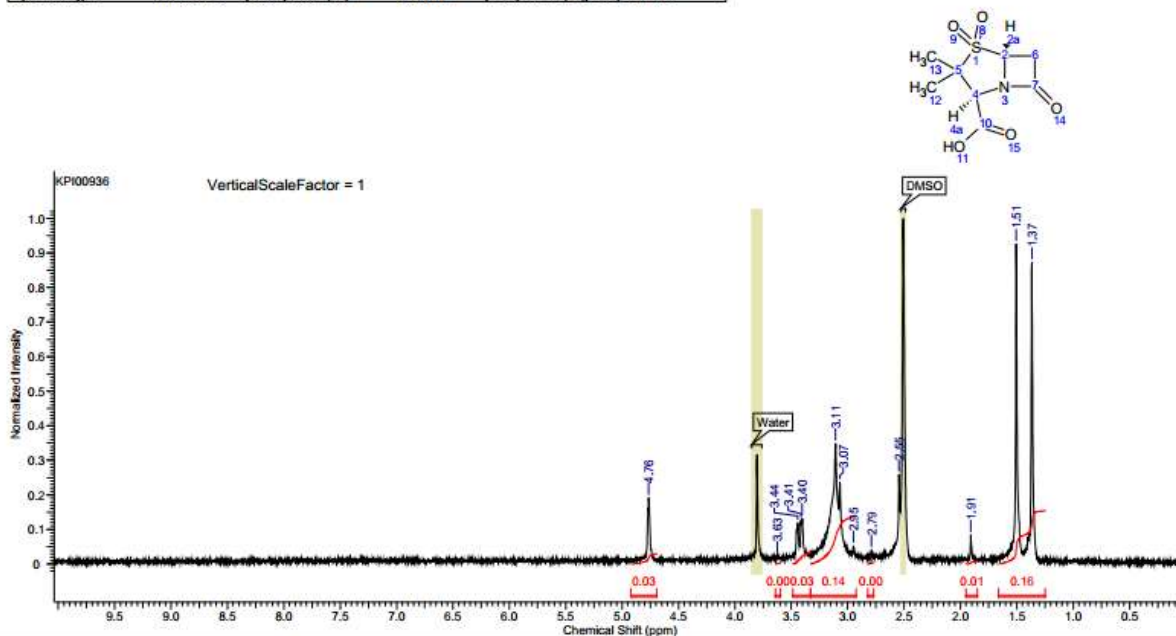
#	Signal	R.Time	Area %
#	Signal	R.Time	Area %
#	Signal	R.Time	Area %
#	Signal	R.Time	Area %
1	MSD1 TIC, MS File	0.721	52.889
2		0.986	47.111

ДОДАТОК Б

This report was created by ACD/NMR Processor Academic Edition. For more information go to www.acdlabs.com/nmrproc/

Вихідний сульбактам

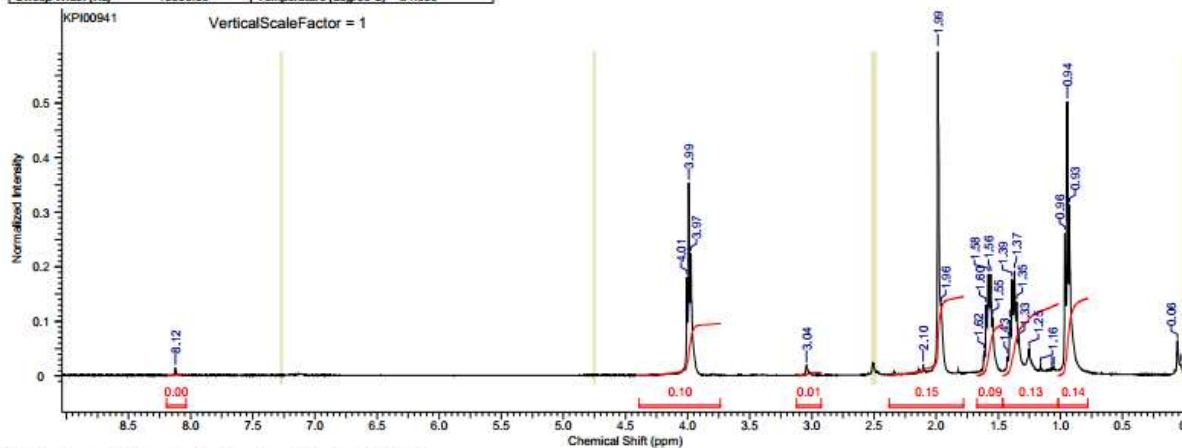
Formula	C ₁₁ H ₁₂ NO ₅ S	FW	233.2416
Acquisition Time (sec)	1.5000	Date	Apr 9 2015
File Name	D:\ЯМР спектры\ИК спектры\UVVIS спектры\GSMS спектры\KPI00936.FID_сульбактам\FID		
Nucleus	¹ H	Number of Transients	4
Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	20.00
Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	10000.00
		Solvent	DMSO-d6
		Temperature (degree C)	21.000
		Frequency (MHz)	400.45
		Points Count	16384
		Spectrum Offset (Hz)	3748.6416



This report was created by ACD/NMR Processor Academic Edition. For more information go to www.acdlabs.com/nmrproc/

Сульбактам окислений через 90хв

Acquisition Time (sec)	1.5000	Date	Apr 22 2015	Date Stamp	Apr 22 2015
File Name	D:\ЯМР спектры\ИК спектры\UVVIS спектры\GSMS спектры\KPI00941.FID_ SMOX90\FID			Frequency (MHz)	400.45
Nucleus	¹ H	Number of Transients	4	Original Points Count	15000
Pulse Sequence	s2pul	Solvent	DMSO-d6	Spectrum Offset (Hz)	3748.6416
Sweep Width (Hz)	10000.00	Temperature (degree C)	21.000	Spectrum Type	STANDARD



No.	(ppm)	Value	Absolute Value	Non-Negative Value
110	7.784	1.07014262442	1.06245856e+8	0.14262442
211	8.164	1.48013227652	9.85373440e+7	0.13227652
311	8.628	1.67109382836	6.98959840e+7	0.09382836
411	7.782	2.37014595492	1.08726864e+8	0.14595492
512	8.267	3.1200638079	4.75327400e+6	0.00638079
613	7.361	4.39009608191	7.15747360e+7	0.09608191
718	8.387	8.1900329151	2.45196200e+6	0.00329151

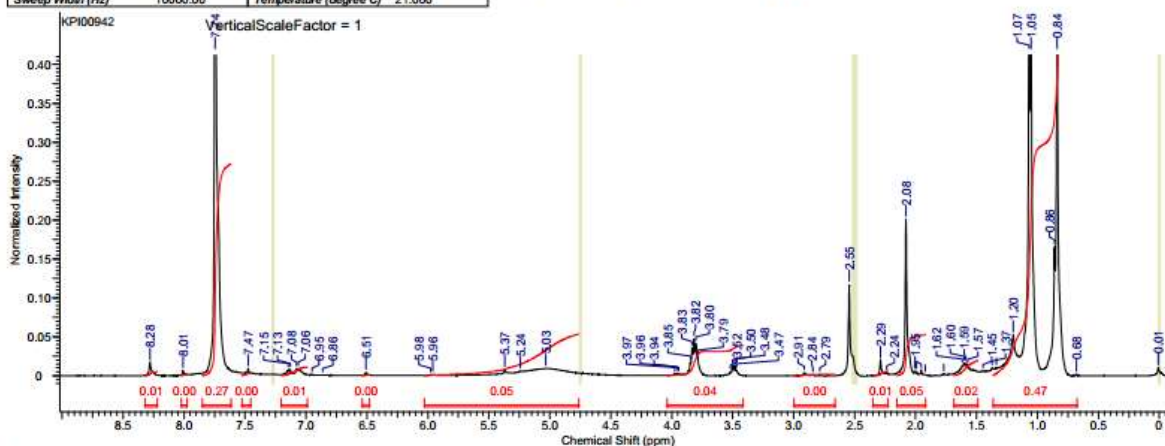
This report was created by ACD/NMR Processor Academic Edition. For more information go to www.acdlabs.com/nmrproc/

No.	(ppm)	Height
1	0.03	0.0211
2	0.06	0.0641
3	0.93	0.3138
4	0.94	0.5034
5	0.96	0.2617
6	1.05	0.0161
7	1.07	0.0162
8	1.16	0.0205
9	1.25	0.0500
10	1.33	0.0657
11	1.35	0.1356
12	1.37	0.1926
13	1.39	0.1768
14	1.41	0.1024
15	1.43	0.0357
16	1.55	0.1070
17	1.56	0.1867
18	1.58	0.1859
19	1.59	0.1048
20	1.60	0.1297
21	1.62	0.0452
22	1.96	0.1308
23	1.99	1.0000
24	2.10	0.0213
25	3.04	0.0199
26	3.97	0.2240
27	3.99	0.3540
28	4.00	0.1069
29	4.01	0.1809
30	8.12	0.0151

This report was created by ACD/NMR Processor Academic Edition. For more information go to www.acdlabs.com/nmrproc/

Сульбактам окислений через 120хв

Acquisition Time (sec)	1.5000	Date	Apr 22 2015	Date Stamp	Apr 22 2015		
File Name	D:\NMR спектры, ИК спектры, UVVIS спектры, GSMS спектры\KPI00942.FID SMOX120\FID					Frequency (MHz)	400.45
Nucleus	¹ H	Number of Transients	4	Original Points Count	15000	Points Count	16384
Pulse Sequence	s2pul	Solvent	DMSO-d6	Spectrum Offset (Hz)	3748.6416	Spectrum Type	STANDARD
Sweep Width (Hz)	10000.00	Temperature (degree C)	21.000				



No.	(ppm)	Height	No.	(ppm)	Height	No.	(ppm)	Height	No.	(ppm)	Height	No.	(ppm)	Height	No.	(ppm)	Height
1	0.01	0.0101	11	1.57	0.0124	21	2.24	0.0040	31	3.79	0.0243	41	5.37	0.0077	51	7.47	0.0087
2	0.68	0.0016	12	1.59	0.0152	22	2.29	0.0196	32	3.80	0.0416	42	5.96	0.0015	52	7.74	1.0000
3	0.84	0.4385	13	1.60	0.0162	23	2.55	0.1173	33	3.82	0.0477	43	5.98	0.0014	53	8.01	0.0065
4	0.86	0.1656	14	1.62	0.0129	24	2.79	0.0019	34	3.83	0.0353	44	6.51	0.0042	54	8.28	0.0166
5	1.05	0.5116	15	1.77	0.0021	25	2.84	0.0012	35	3.85	0.0168	45	6.86	0.0010			
6	1.07	0.5002	16	1.92	0.0014	26	2.91	0.0037	36	3.94	0.0024	46	6.95	0.0014			
7	1.20	0.0521	17	1.95	0.0063	27	3.47	0.0070	37	3.96	0.0032	47	7.06	0.0093			
8	1.34	0.0100	18	1.99	0.0050	28	3.48	0.0133	38	3.97	0.0020	48	7.08	0.0087			
9	1.37	0.0102	19	2.01	0.0054	29	3.50	0.0121	39	5.03	0.0092	49	7.13	0.0072			
10	1.45	0.0060	20	2.08	0.0008	30	3.52	0.0049	40	5.24	0.0062	50	7.15	0.0072			

This report was created by ACD/NMR Processor Academic Edition. For more information go to www.acdlabs.com/nmrproc/

No.	(ppm)	Value	Absolute Value	Non-Negative Value
10	8.748	1.36046616653	1.81211664e+8	0.46616653
21	8.885	1.68001969710	7.65680250e+6	0.01969710
31	8.193	2.15005269543	2.04841540e+7	0.05269543
42	2.245	2.35000584510	2.27215025e+6	0.00584510
52	8.612	2.96000151548	5.89111875e+5	0.00151549
63	8.151	4.03003861472	1.50105980e+7	0.03861472
74	7.614	6.02005380123	2.09140100e+7	0.05380123
86	7.786	6.53000105882	4.11591656e+5	0.00105882
96	8.871	7.20001113001	4.32653850e+6	0.01113001
107	8.538	7.52000386108	1.50090125e+6	0.00386108
117	8.154	7.84027317750	1.06191560e+8	0.27317750
127	8.744	8.02000161326	6.27117750e+5	0.00161326
138	2.197	8.32000528666	2.05506988e+6	0.00528666

ДОДАТОК В