



УКРАЇНА

(19) UA (11) 64175 (13) U
(51) МПК (2011.01)
G01N 30/00ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИОПИС
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ КОНТРОЛЮ ВМІСТУ МЕТИЛ-ТРЕТ-БУТИЛОВОГО ЕФІРУ У ҐРУНТІ

1

2

(21) u201106245

(22) 19.05.2011

(24) 25.10.2011

(46) 25.10.2011, Бюл.№ 20, 2011 р.

(72) ГАРКАВИЙ СЕРГІЙ СЕРГІЙОВИЧ, БРЮЗГІНА
ТЕТЯНА СЕМЕНІВНА, БАРДОВ ВАСИЛЬ ГАВРИ-
ЛОВИЧ, ГАРКАВИЙ СЕРГІЙ ІВАНОВИЧ, ОМЕЛЬ-
ЧУК СЕРГІЙ ТИХОНОВИЧ(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ МЕДИЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ О.О. БОГОМОЛЬЦЯ(57) Спосіб контролю вмісту метил-трет-
бутилового ефіру в ґрунті, що включає проведення
концентрування та хроматографування, який **від-
різняється** тим, що концентрування повітря з ґрун-
ту проводять у водному розчині об'ємом 1 мл при
температурі 45 °С протягом 20-30 хвилин, відби-
рають 1,0 мл повітряної фази і вводять у випарникхроматографу, виміряють і обчислюють середнє
значення висоти піків та розраховують пошукову
концентрацію за формулою:

$$C_x = C^{st} \times H_x \times 4 / H^{st} \times 3 \times 10^3 \text{ мг / м}^3,$$

де

 C^{st} - (мкг/мл) концентрація стандартного розчину
метил-трет-бутилового ефіру, H^{st} - (см) висота піка на хроматограмі стандартно-
го розчину метил-трет-бутилового ефіру, H_x - (см) висота піка на хроматограмі пошукової
концентрації метил-трет-бутилового ефіру в повіт-
рі з ґрунту, C_x - (мкг/мл) пошукова концентрація метил-трет-
бутилового ефіру в повітрі з ґрунту.

Корисна модель, що заявляється, належить до
медицини, а саме до охорони здоров'я, і може
використовуватися з метою профілактики патології
у населення.

Ґрунт, як невід'ємна складова Біосфери є
складною багатокомпонентною системою, що віді-
грає ключову роль у житті людини, приймаючи
участь у обміні енергії та формуванні поживних
речовин. Нажаль у теперішній час техногенне та
антропогенне навантаження на довкілля є чинни-
ком, який негативно впливає на екосистеми в ці-
лому та стан ґрунтів зокрема [1]. Активне та пов-
сюдне застосування в сільському господарстві
засобів захисту рослин, стимуляторів їх росту,
структуруювачів ґрунтів сприяє виснаженню
останніх та накопиченню в них токсичних хімічних
сполук таких як нітрати, фосфор- та хлорорганічні
пестициди тощо. Загрозу ґрунтам несуть також
важкі метали, що невпинно нагромаджуються на
територіях промислових підприємств, зокрема в
промислово розвинених регіонах України. Разом з
тим вагоме місце у структурі політантів довкілля
займають бензин та його складові. У сучасних
умовах автомобільне паливо містить велику кіль-
кість сполук, таких як ароматичні вуглеводні, сірка,
сполуки свинцю та окремі присадки - покращувачі
детонаційних властивостей - оксигенатори бензи-

ну (ОБ). Їх вміст у бензині в Україні та деяких ін-
ших країн досягає 15 % від його загального об'єму
[2, 3]. До ОБ належать кисневмісні сполуки - ефіри
та спирти, серед яких сьогодні використовують
метил-трет-бутиловий ефір (МТБЕ), етил-трет-
бутиловий ефір (ЕТБЕ), трет-амілметиловий ефір
(ТАМЕ), діізопропіловий ефір (ДІПЕ), метанол та
етанол. В Україні основним ОБ є МТБЕ, так як ця
сполука вирізняється серед інших вищою рента-
бельністю.

Використовується МТБЕ як ОБ із 1970-х років,
проте з 2005 року був заборонений у ряді штатів
США у результаті масштабного забруднення ґрун-
тів та ґрунтових вод. У країнах Європейського Со-
юзу обсяги використання МТБЕ наразі також зни-
жуються в більшості випадків завдяки активному
просуванню біо-присадок - біо-етанолу та біо-
ЕТБЕ. Україна споживає близько 200 тис. тон
МТБЕ на рік (2009), проте існують прогнози, що
обсяги споживання надалі будуть тільки зростати,
так як оновлені державні стандарти вимагають
підвищення якості бензину до відповідності євро-
пейським - Євро 4 та Євро 5 [4].

На теперішній час МТБЕ є вагомим забрудню-
вачем довкілля, надходячи разом із бензином до
ґрунтів та суміжних середовищ у результаті пору-
шення герметичності та протікання підземних бен-

(19) UA (11) 64175 (13) U

зосховищ на автозаправних станціях. Фізико-хімічні властивості МТБЕ сприяють його накопиченню, збереженню та міграції у підземному просторі, особливо у аквaticному середовищі на значні відстані [5-7]. Звільнення ґрунту та води від МТБЕ з використанням традиційних методів очистки є малоефективним. Разом з тим, враховуючи високу легкість цієї сполуки (тиск насиченої пари МТБЕ в 3 рази вищий, ніж у бензолу) для видалення МТБЕ із ґрунту розроблено та ефективно застосовуються методи "ґрунтового-парової екстракції" (soil vapor extraction) для використання in situ та "низькотемпературної термальної десорбції" (low-temperature thermal desorption) для застосування ex situ [8].

В Україні проблема забруднення МТБЕ доклала, зокрема ґрунтів, наразі тільки вивчається і на даний момент методу дослідження вмісту МТБЕ в ґрунті не існує. У зв'язку з цим, виправданий інтерес до створення високочутливого способу контролю вмісту метил-трет-бутилового ефіру у фунті з метою профілактики патології у населення.

На даний час існують методи по визначенню МТБЕ у біологічних середовищах: у сечі, крові, сироватці, шкірі та жировій тканині, а також у об'єктах навколишнього середовища - атмосферному повітрі, повітрі робочої зони, воді питній та ґрунтовій, стічній воді та осаді і в твердих відходах [9]. У дослідженні вмісту МТБЕ в твердих відходах застосовується аналітичний метод з використанням капілярної газової хроматографії із детектором - мас-спектрометром [10], а в осаді - метод газової хроматографії з подвійним детектором: мас-спектрометром та полум'яно-іонізаційним детектором [11].

Найбільш близьким за технічним рішенням аналогом - прототипом до способу, що заявляється, є "Спосіб визначення метил-трет-бутилового ефіру в повітрі" [12]. Цим способом концентрування МТБЕ проводять у дистильованій воді в великих об'ємах (100, 200 мл), об'єм парової фази накопичення до 500 мл, але чутливість способу складає 20 мг/м³.

Однак, цей спосіб має суттєві недоліки. Він не дозволяє здійснювати визначення МТБЕ з більш високою чутливістю.

Задача, яка вирішується корисною моделлю, що заявляється, полягає у вирішенні контролю метил-трет-бутилового ефіру у ґрунті з метою розробки заходів профілактики несприятливої дії даної речовини на здоров'я населення.

Досягнутий технічний результат від використання способу, що заявляється, полягає у своєчасній розробці цільових програм, спрямованих на попередження негативної дії метил-трет-

бутилового ефіру на організм людини та навколишнє середовище.

Поставлена задача досягається тим, що у відомому способі, що включає проведення концентрування та хроматографування, згідно з корисною моделлю, концентрування повітря з ґрунту проводять у воді, відбирають 1,0 мл повітряної фази і вводять у випарник хроматографа, вимірюють і обчислюють середнє значення висоти піків та розраховують пошукову концентрацію за формулою:

$$C_x = C^{st} \times H_x \times 4 / H^{st} \times 3 \times 10^3 \text{ мг / м}^3,$$

де

C^{st} - (мкг/мл) концентрація стандартного розчину метил-трет-бутилового ефіру,

H^{st} - (см) висота піка на хроматограмі стандартного розчину метил-трет-бутилового ефіру,

H_x - (см) висота піка на хроматограмі пошукової концентрації метил-трет-бутилового ефіру в повітрі з ґрунту,

C_x - (мкг/мл) пошукова концентрація метил-трет-бутилового ефіру в повітрі з ґрунту.

Переваги цього способу: чутливість газорідної хроматографії - 10^{-12} А, висока інформативність, швидкість аналізу, зручність у використанні, що дозволяє створити високочутливий спосіб контролю вмісту метил-трет-бутилового ефіру у ґрунті.

Спосіб здійснювався наступним чином.

Через ґрунт (у кількості 1 кг з визначеною вологістю) пропускають за допомогою повітрорудки (швидкість 0,5 л /хв. протягом 6 хв.) повітря об'ємом 3 л через 2 поглиначі з пористою пластинкою, з'єднаних між собою гумовим шлангом (для усунення проскоку МТБЕ) та наповнених 2 мл дистильованої води кожен, по закінченні концентрування дві частки зливають разом та відбирають 1 мл розчину з МТБЕ і вносять у флакон ємністю 10-12 мл, закривають щільною пробкою з кріпленням та залишають для термостатування на 15-20 хв. при температурі 45 °С. Потім з ємності відбирають медичним шприцом 1 мл повітряної фази і вводять у випарник хроматографа.

Для кількісного визначення вихідної концентрації речовини у розчині по його вмісту в рівноважному газі використовують абсолютну калібровку. Калібровку по концентрації в рідині проводять за спеціально виготовленим стандартним розчином з відомими концентраціями речовини та постійним, але необов'язково точно відомим, співвідношенням об'ємів фаз у флаконі для встановлення рівноваги і кількості проб, що вводять у хроматограф. Результати порівняльних показників способів представлені у таблиці.

Таблиця

Показники	Спосіб-аналог	Запропонований спосіб
Об'єм концентрованого розчину, мл	100-200	2-4
Об'єм рівноважної парової фази, мл	500	10-12
Концентрація МТБЕ в повітрі, мг/м	20,0	0,5

На базі Інституту проблем патології і кафедри гігієни та екології НМУ імені О. О. Богомольця запропонованим способом було проведено дослідження вмісту МТБЕ у повітрі як результат його міграції із ґрунту. Чутливість способу склала 0,5-0,3 мг/м³.

Таким чином, даний спосіб досить точний для контролю вмісту МТБЕ у ґрунті і може бути рекомендованим для впровадження в практичну медицину.

Джерела інформації:

1. Гончарук Є. Г., Бардов В. Г., Гаркавий С. І., Яворовський О. П. та ін. Комунальна гігієна / За ред. Є. Г. Гончарука. - К.: Здоров'я, 2003. - С. 355-369.

2. ДСТУ 4063:2001 "Бензини автомобільні".

3. ДСТУ 4839:2007 "Бензини автомобільні покращеної якості".

4. Vagif Mirzoyev, Yevhen Pushchuk (2010) // Gasoline and its additives in Europe, Russia and Ukraine.

5. Jeffrey D (1997). Physical-chemical properties of MTBE and preferred environmental fate and compartmentalization. Paper ENVR 209. In: Proceedings of the 213th American Chemical Society National Meeting, Division of Environmental Chemistry, Environmental Fate and Effects of Gasoline Oxygenates. April 13 - 17. San Francisco, California. 37(1): 397-399.

6. Howard PH ed. (1993). Handbook of Environmental Fate and Exposure Data for Organic Chemicals. Volume IV. pp. 71-75. Ann Arbor, Michigan: Lewis Publishers, Inc.

7. Howard PH, Boethling RS, Jarvis WF, Meylan WM, Michalenko EM (1991). Handbook of Environmental Degradation Rates, pp. 653-654. Chelsea, Michigan: Lewis Publishers, Inc.

8. USEPA. (1998). MTBE Fact Sheet #2: Remediation of MTBE Contaminated Soil and Groundwater (January 1998, EPA 510-F-97-015)

9. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). 1996. Toxicological profile for Methyl-tert-butyl Ether (MTBE). Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.

10. USEPA. (2006). Method 8260 c. Volatile Organic Compounds By Gas Chromatography/ Mass Spectrometry (Gc/Ms)/, Office Of Research Development, Environmental Monitoring And Support Laboratory, Cincinnati.

11. Bianchi A, Vamey MS. (1989). Analysis of methyl tert-butyl ether and 1,2-dihaloethanes in estuarine water and sediments using purge-and-trap/gas-chromatography. Journal of High Resolution Chromatography 12(3): 184-186.

12. Методические указания по определению вредных веществ в воздухе. - М: Мед. - 1983. - вып. XVIII. - С. 45-49.