

Міністерство освіти і науки України  
Вінницький національний технічний університет

**І. І. Безвозюк, В. Г. Петрук, А. П. Ранський**

**РЕАГЕНТНА ПЕРЕРОБКА  
ТА РАЦІОНАЛЬНЕ ВИКОРИСТАННЯ  
ЕКОЛОГІЧНО НЕБЕЗПЕЧНИХ  
СІРКОВМІСНИХ ПЕСТИЦИДНИХ  
ПРЕПАРАТІВ**

**Монографія**

Вінниця  
ВНТУ  
2010

УДК 502.37:661.16

ББК 20.18:35.33

Б 39

Рекомендовано до друку Вченою радою Вінницького національного технічного університету Міністерства освіти і науки України (протокол № 11 від 24.06.2010 р.)

Рецензенти:

**С. Й. Ткаченко**, доктор технічних наук, професор

**Д. І. Крикливий**, доктор технічних наук, професор

**Безвозюк, І. І.**

Б 39 Реагентна переробка та раціональне використання екологічно небезпечних сірковмісних пестицидних препаратів : монографія / І. І. Безвозюк, В. Г. Петрук, А. П. Ранський. – Вінниця : ВНТУ, 2010. – 180 с.

ISBN 978-966-641-389-8

В монографії здійснено аналіз методів переробки пестицидних препаратів. Досліджені, експериментально підтверджені та впроваджені вторинні продукти на основі ТМТД та його похідних як: прискорювачі вулканізації гумм, протизносні та антифрикційні добавки до індустриальних олив, термостабілізуючі добавки до композиційних матеріалів та поліметалічні колектори на основі метал-хелатів для знезараження стічних вод гальванічних виробництв. Обґрунтовано техніко-економічну ефективність розроблення реагентного методу знешкодження сірковмісних ПП.

**УДК 502.37:661.16**

**ББК 20.18:35.33**

**ISBN 978-966-641-389-8**

© І. Безвозюк, В. Петрук, А. Ранський, 2010

## ЗМІСТ

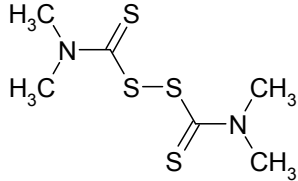
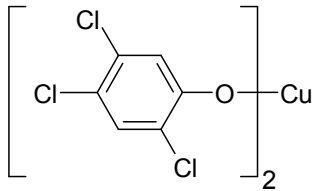
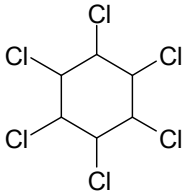
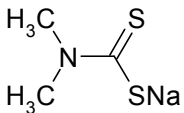
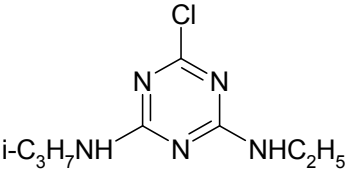
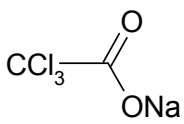
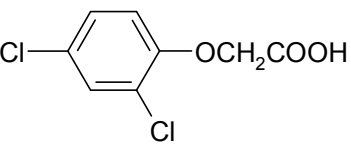
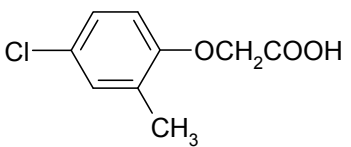
ЗМІСТ.....	3
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ.....	7
ВСТУП.....	9
РОЗДІЛ 1 АНАЛІЗ СУЧАСНИХ МЕТОДІВ РЕАГЕНТНОГО ВИЛУЧЕННЯ ТЕТРАМЕТИЛТІУРАМДИСУЛЬФІДУ ІЗ СІРКОВМІСНИХ ПЕСТИЦИДНИХ ПРЕПАРАТІВ ТІУРАМ І ФЕНТІУРАМ.....	11
1.1 Негативний вплив пестицидних препаратів на людину та довкілля.....	11
1.2 Фізико-хімічні та біохімічні властивості похідних дитіокарбамінової кислоти.....	12
1.2.1 Солі N,N-диалкілдитіокарбамінової кислоти.....	14
1.2.2 Солі етилен-N,N'-біс(дитіокарбамінової кислоти).....	15
1.3 Реагентні методи вилучення діючих речовин із непридатних до використання та заборонених до вживання пестицидних препаратів.....	18
1.4 Хімічні перетворення вилученого із пестицидних препаратів Тіурам та Фентіурам тетраметилтіурамдисульфідy.....	28
1.4.1 Кислотно-основні, окисно-відновні та інші хімічні перетворення тіурамів.....	28
1.4.2 Реакції комплексоутворення.....	31
1.5 Сучасні методи контролю залишкових кількостей пестицидних препаратів у ґрунтах та ґрунтових водах.....	40
РОЗДІЛ 2 ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЕСТИЦИДНИХ ПРЕПАРАТІВ ТІУРАМ ТА ФЕНТІУРАМ ТА МЕТОДИКИ СИНТЕЗУ.....	43
2.1 Основні характеристики складових сірковмісних пестицидних препаратів Тіурам та Фентіурам.....	43
2.1.1 Фізико-хімічні характеристики пестицидного препарату Тіурам.....	43
2.1.2 Фізико-хімічні характеристики пестицидного препарату Фентіурам.....	44
2.1.3 Фізико-хімічні характеристики органічних розчинників та неорганічних сполук.....	45
2.2 Методи дослідження фізико-хімічних властивостей виділених та синтезованих хімічних сполук.....	46

2.2.1	ІЧ – спектри поглинання .....	46
2.2.2	Термічні та термоокислювальні властивості N,N- диметилдитіокарбаматів металів .....	46
2.2.3	Механічні дослідження полімерних матеріалів на основі вторинного поліетилену стабілізованого дитіокарбаматами металів .....	46
2.2.4	Фотометричний контроль залишкових кількостей ТХФМ... ..	47
2.2.5	Хроматографічний контроль залишкових кількостей ТМТД.....	50
2.2.6	Хроматографічний контроль залишкових кількостей $\gamma$ - ГХЦГ .....	50
2.2.7	Дослідження вулканізуючої дії N,N- диметилдитіокарбаматів металів в цис-1,4-поліізопрені .....	52
2.3	Методики синтезу хімічних сполук на основі ТМТД .....	54
2.3.1	Синтез диметилдитіокарбамату натрію .....	54
2.3.2	Синтез Тетраметилтіурамсульфіду .....	54
2.3.3	Диспропорціонування ТМТД в лужному розчині .....	54
2.3.4	Синтез N,N-диметилдитіокарбамато цинку .....	55
2.3.5	Синтез N,N-диметилдитіокарбамато кобальту(III) .....	55
2.3.6	Синтез N,N-диметилдитіокарбамато нікелю(II) .....	55
2.3.7	Синтез ди( $\mu$ -бромо)-тетракіс-(N,N- диметилдитіокарбамато) міді(III) .....	56
2.3.8	Синтез ди( $\mu$ -бромо)-ди(N,N диметилдитіокарбамато) дибромо міді(III).....	56
2.3.9	Синтез ди ( $\mu$ -бромо)- ди(N,N-диметилдитіокарбамато) міді(III).....	56
2.3.10	Ди( $\mu$ -хлоро)-ди(N,N-диметилдитіокарбамато) дихлоро кобальту(III) .....	57
2.4	Методика статичних розрахунків результату експерименту досліджень.....	57
<b>РОЗДІЛ 3 ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСНОВИ РЕАГЕНТНОЇ</b>		
<b>ПЕРЕРОБКИ ПЕСТИЦИДНИХ ПРЕПАРАТІВ ТІУРАМ ТА</b>		
<b>ФЕНТІУРАМ І ХІМІЗМ ВИЛУЧЕННЯ</b>		
<b>ТЕТРАМЕТИЛТІУРАМДИСУЛЬФІДУ .....</b>		<b>60</b>
3.1	Модифікована методика реагентного вилучення ТМТД із пестицидного препарату Тіурам.....	60
3.2	Модифікована методика дослідження вилучення ТМТД із пестицидного препарату Фентіурам .....	66

3.3 Утворення метал-хелатів препаративної форми ТМТД із металами II, IV, VI, VIII груп періодичної системи хімічних елементів .....	73
3.3.1 Реакція солей одновалентних металів із препаративною формою ТМТД.....	73
3.3.2 Реакція солей двовалентних металів із препаративною формою ТМТД.....	74
3.3.3 Реакція солей тривалентних металів із препаративною формою ТМТД.....	76
3.3.4 Дослідження взаємодії препаративної форми ТМТД із катіонами металів стічних вод гальванічних виробництв .....	78
3.4 Хімічні перетворення вилученого ТМТД.....	81
3.4.1 Окисно-відновне комплексоутворення ТМТД із галогенідами міді(II) та кобальту(II).....	81
3.4.2 Десульфуризація тетраметилтіурамдисульфідів під дією нуклеофільних реагентів .....	85
3.5 Фізико-хімічні характеристики виділених і синтезованих сполук.....	88
3.5.1 ІЧ-спектроскопічні дослідження тіурамів та синтезованих на їх основі метал-хелатів .....	88
3.5.2 ЯМР – спектральні дослідження тетраметилтіурамдисульфідів та його похідних .....	91
3.5.3 Термічна стійкість N,N-диметилдитіокарбаматів перехідних 3d-металів.....	91
3.6 Технологічна схема комплексної переробки пестицидів Тіурам та Фентіурам .....	104
<b>РОЗДІЛ 4 ОЦІНКА ВУЛКАНІЗАЦІЙНОЇ АКТИВНОСТІ N,N-ДИМЕТИЛДИТІОКАРБАМАТІВ ПЕРЕХІДНИХ 3d-МЕТАЛІВ, ПРОТИЗНОСНИХ ТА АНТИФРИКЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПРИСАДНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ЇХ ОСНОВІ.....</b>	<b>106</b>
4.1 Дослідження вулканізаційної активності виділених тіурамів та N,N- диметилдитіокарбаматів металів.....	106
4.1.1 Вулканізаційна активність тіурамів та їх можливе використання в промислових гумових сумішах .....	106
4.1.2 Вулканізаційна активність N,N-дитіокарбаматів металів.....	110
4.2 Протизносні і антифрикційні властивості присадних матеріалів із класу тіурамів та їх комплексних сполук в індустриальних оливах .....	115

4.3 Дослідження механічних властивостей полімерних композицій стабілізованих дитіокарбаматами міді(II), нікелю(II) та цинку .....	118
РОЗДІЛ 5 ЕКОЛОГІЧНА ТА ЕКОНОМІЧНА ОЦІНКА ЕФЕКТИВНОСТІ ПЕРЕРОБКИ ПЕСТИЦИДНИХ ПРЕПАРАТІВ ТІУРАМ ТА ФЕНТІУРАМ .....	
5.1 Обґрунтування раціонального розташування блочно-модульної установки по реагентній переробці пестицидних препаратів Тіурам і Фентіурам .....	121
5.2 Техніко-економічне обґрунтування процесу реагентної переробки пестицидних препаратів Тіурам та Фентіурам.....	130
ЛІТЕРАТУРА .....	136
ДОДАТОК А .....	155
ДОДАТОК Б .....	156
ДОДАТОК В .....	158
ДОДАТОК Г .....	164

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

Умовні скорочення	Формула	Назва
ТМТД		тетраметилтіурамдисульфід
ТХФМ		2, 4, 5 – трихлорфенолят міді (II)
γ-ГХЦГ		гексахлорциклогексан
ДДТКNa		Na-сіль N,N-диметилдитіокарбамінової кислоти
Атразін		2-хлор – 4-етиламіно – 6 – ізопропіламіно-1, 3, 5-триазин
ТХАН		Na-сіль трихлороцитової кислоти
2, 4-Д		2, 4 – дихлорфеноксіоцтова кислота
2М-4Х		2-метил-4-хлор-феноксіоцтова кислота

Умовні скорочення	Назва
ДМСО	диметилсульфоксид
ДМФА	диметилформамід
ЛД <sub>50</sub>	летальна концентрація речовини, що викликає загибель 50 % тварин, мг/г
ГДКр.з.	гранична допустима концентрація (орієнтований безпечний рівень впливу - ОБРВ) хімічної речовини в повітрі робочої зони, мг/м <sup>3</sup>
ГДКв	гранично допустима концентрація хімічної речовини у воді водоймища, мг/л
ГДКв.р.	гранично допустима концентрація хімічної речовини у воді водоймища, що використовується у рибогосподарських цілях, мг/л
ГДКг	гранично допустима концентрація хімічної речовини в орному шарі ґрунту, мг/кг
ГДКс	гранично допустима концентрація хімічної речовини у повітрі населеного пункту, мг/м <sup>3</sup>



## ВСТУП

На території України накопичено значний об'єм непридатних до використання та заборонених до застосування пестицидних препаратів категорії «А» (заборонені), «Б» (непридатні) та «В» (невідомі). Остаточна їх кількість не встановлена, не зважаючи на неодноразову спробу провести всебічну державну інвентаризацію (останній раз станом на 01.01.2006 р.), що вказує на негативний стан їх обліку та зберігання. Наявний стан зберігання пестицидних препаратів позначився на багаторазовому перебільшенні їх ГДК у ґрунтах цілого ряду областей України, а в найбільш промисловому Придніпровському регіоні (Луганська, Донецька, Дніпропетровська та Запорізька області) до їх наявності у критичних концентраціях.

Це, в свою чергу, сприяє підвищенню захворюваності населення України, яке характеризується регіональною диференціацією, що пов'язане із загальним забрудненням довкілля, в якому пестицидна складова має значну долю. В останній час зафіксовано суттєвий зріст кількості захворювань у Центральній та Північно-Східній частині держави, де він перевищує середні показники, відповідно, на 8,2 і 3,5 %. Наведені дані свідчать про те, що пестицидні препарати категорії «А», «Б» та «В» можна вважати високотоксичними отруйними речовинами уповільненої дії відносно живих систем.

Між тим, у світовій практиці не існує спеціально розроблених прийнятних методів утилізації заборонених до використання залишків пестицидних препаратів, також відсутня наукова методологія та розробка базових технологій для проведення таких робіт. Як правило, переробка зводиться до їх спалювання, контейнеризації або захоронення на спеціально відведених майданчиках. Можливість ефективного використання виділених діючих речовин пестицидних препаратів у різних промислових галузях визначило розробку саме реагентних методів вилучення тетраметилтіурамдисульфіда (ТМТД) із непридатних ПП Тіурам та Фентіурам.

Наведені дані, а також можливість ефективного використання виділених діючих речовин пестицидних препаратів у різних промислових галузях визначило розробку реагентних методів вилучення тетра-

метилтіурамдисульфіда із пестицидних препаратів Тіурам та Фентіурам, як найбільш поширених залишкових кількостей непридатних сірковмісних препаратів.

У зв'язку із вищезазначеним можна вважати, що у роботі сформульоване актуальне науково-практичне завдання, що пов'язане зі зниженням техногенного впливу на людину та довкілля сірковмісних пестицидних препаратів шляхом їх реагентної переробки та повторним використанням продуктів цієї переробки у багатьох галузях промисловості.

Мета роботи полягала у зменшенні техногенного навантаження на людину та довкілля непридатними до використання і забороненими до застосування сірковмісними пестицидними препаратами шляхом їх реагентної переробки та дослідження перспективних напрямків повторного використання її продуктів.

# РОЗДІЛ 1

## АНАЛІЗ СУЧАСНИХ МЕТОДІВ РЕАГЕНТНОГО ВИЛУЧЕННЯ ТЕТРАМЕТИЛТІУРАМДИСУЛЬФІДУ ІЗ СІРКОВМІСНИХ ПЕСТИЦИДНИХ ПРЕПАРАТІВ ТІУРАМ І ФЕНТІУРАМ

### 1.1 Негативний вплив пестицидних препаратів на людину та довкілля

На території України накопичено значний об'єм непридатних до використання та заборонених до вживання пестицидних препаратів (Додаток А., табл. А.1). Остаточна їх кількість навіть на сьогоднішній день (не дивлячись на проведену інвентаризацію терміном на 01.01.2006 р.) не встановлена, що вказує на негативний стан їх обліку та зберігання. У більшості областей зафіксована лише загальна кількість пестицидів категорій «А», «Б» та «В», а їх товарна номенклатура взагалі відсутня, що значно ускладнює можливість їх переробки або термічного знешкодження. У Вінницькій області є чітка номенклатура всіх наявних пестицидних препаратів, що дає змогу їх класифікувати, переробляти та знешкоджувати (Додаток Б., табл. Б.1). Недбале зберігання пестицидних препаратів призвело до багаторазового перебільшення ГДК у ґрунтах Закарпатської та Черкаської областей та до критичного стану в Сумській, Луганській, Донецькій та Дніпропетровській областях. При цьому найбільшу небезпеку складають заборонені, найбільш стійкі та найбільш токсичні хлорвмісні пестицидні препарати. Найбільш часто в пробах ґрунту по залишковим концентраціям виявляються, зокрема такі пестициди: Трихлор - ацетат натрію (ТХАН) (88 % проб), Пента ПХП ПХК (83 %), Симазин (80 %), Алерокс і Атразин (74 %). Більш ніж у 50 % зразків ґрунту виявлена наявність ще 11 препаратів, в тому числі і сірковмісних, що вказує на критичний стан забруднення ґрунтів України залишковими кількостями пестицидів [1, 2, 218].

Наведені дані свідчать про те, що підвищення захворюваності населення України, яке характеризується регіональною диференціацією, пов'язане із загальним забрудненням довкілля, в якому пестицидна складова має значну частку. Так, за даними МОЗ України, відзначається суттєвий ріст кількості захворювання у Центральній та Північ-

но-Східній частинах України, де він перевищує середні показники, відповідно, на 8,2 і 3,5 % [23]. При цьому останнім часом різко підвищилась кількість алергенних, жовчнокам'яних захворювань, холангітів, холециститів в гострій та хронічній формах, що теж, цілком можливо, пов'язані з впливом ПП [3–5]. Крім того, необхідно відзначити, що пестицидні препарати можуть викликати злоякісні пухлини, хромосомні порушення, аномалії розвитку та інші захворювання [6–9]. В зв'язку з цим виникає нагальна потреба в знезараженні таких небезпечних сумішних токсичних хімічних речовин шляхом їх термічного розкладу [10, 11, 219], реагентної переробки [12, 23] або їх іммобілізації у полімерній матриці.

## **1.2 Фізико-хімічні та біохімічні властивості похідних дитіокарбамінової кислоти**

Похідні дитіокарбамінової кислоти мають суттєву фунгіцидну та бактерицидну активність [24, 25]. Не дивлячись на велику кількість запатентованих сполук, особливо ефірів дитіокарбамінової кислоти, практичне використання знайшли лише солі цих кислот з різними металами [26, 27]. Багато із них використовуються як фунгіциди для боротьби з хворобами вегетації рослин, як протравники зерна та стерилізатори ґрунту, що діють на збуджувачів захворювання рослин, бур'янів та членистоногих. При цьому умови їх зберігання визначають принципову можливість проведення реагентної переробки (Додаток В., табл. В. 1).

Фунгітоксичність нерозчинних у воді солей дитіокарбамінової кислоти зменшується зі збільшенням числа атомів вуглецю в алкільному радикалі біля азоту.

В ряду алкілен-N,N-біс(дитіокарбамато) лужних металів, амонію або цинку, фунгіцидна активність понижується зі збільшенням числа метиленових груп між атомами азоту. Максимальну активність мають солі 1,2-етилен-біс(дитіокарбамінової) кислоти. Дисульфідиди, що отримують окисненням N-алкіл- і N,N-диалкілдитіокарбамінової кислоти, мають більшу активність, ніж солі вихідних дитіокарбамінових кислот [26].

Вважають, що фізіологічна дія похідних N-алкілдитіокарбамінових кислот базується на перетворенні їх в ізотіоціанати, які досить реакційноздатні і можуть утворювати сполуки з різними життєво важливими центрами мікроорганізмів, тим самим порушуючи їх нормальну життєдіяльність.

В табл. 1.1 наведено дані, що характеризують фунгіцидну активність деяких солей N-алкілдитіононих та N,N-диалкіленбіс(дитіокарбамінових) кислот [26].

Із солей дитіокарбамінових кислот найбільше практичне значення мають солі N-метил-, N,N-диметилдитіокарбамінової і етилен N,N-біс(дитіокарбамінової) кислот. Раніше виробництво цих препаратів складало у різних країнах десятки тисяч тонн на рік. Особливо широке використання на основі означених натрієвих солей знайшли такі препарати, як цинеб, манеб, полікарбацин, манкоцеб, ТМТД. Ці препарати використовувались в різних композиціях для звичайного, малооб'ємного і ультрамалооб'ємного обприскування [28–30]. Солі етилен-N,N-біс(дитіокарбамінової) кислоти використовували сумісно з системними фунгіцидами, такими як металаксил, бензімідазолілметилкарбамаат (БМК).

Таблиця 1.1

Фунгіцидна активність похідних дитіокарбамінової кислоти

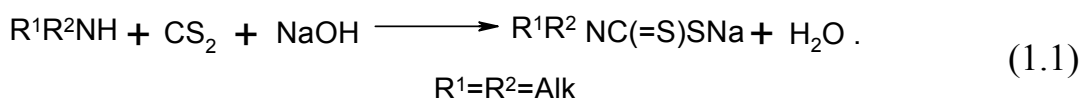
Формула речовини	Мінімальна концентрація, що викликає повне подавлення росту грибів, мг/л			
	Botrytis cinerea	Penicillium itaticum	Aspergillus niger	Rhizopus nigric
$\text{CH}_3\text{NHC}(=\text{S})\text{SNa}$	10,0	10,0	50,0	200,0
$(\text{CH}_3)_2\text{NC}(=\text{S})\text{SNa}$	0,2	0,5	20,0	2,0
$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NC}(=\text{S})\text{SNa}$	200,0	200,0	200,0	1000,0
$\{\text{CH}_2\text{NHC}(=\text{S})\text{SNa}\}_2$	0,1	0,1	0,5	20,0
$\{(\text{CH}_2)_2\text{NHC}(=\text{S})\text{SNa}\}_2$	1,0	1,0	5,0	50,0
$\{(\text{CH}_2)_3\text{NHC}(=\text{S})\text{SNa}\}_2$	2,0	2,0	5,0	100,0
$\{(\text{CH}_2)_4\text{NHC}(=\text{S})\text{SNa}\}_2$	5,0	2,0	10,0	500,0
$\{(\text{CH}_2)_5\text{NHC}(=\text{S})\text{SNa}\}_2$	10,0	10,0	100,0	1000,0
$[\text{CH}_3\text{NHC}(=\text{S})\text{S}]_2$	5,0	5,0	20,0	100,0
$[(\text{CH}_3)_2\text{NHC}(=\text{S})\text{S}]_2$	0,2	0,2	10,0	2,0

Як фунгіциди для захисту вегетативних рослин, були також запропоновані різноманітні подвійні солі (головним чином, із цинком, марганцем і міддю), які являють собою ланцюгові полімери. При цьому необхідно відзначити, що більшість похідних дитіокарбаміно-

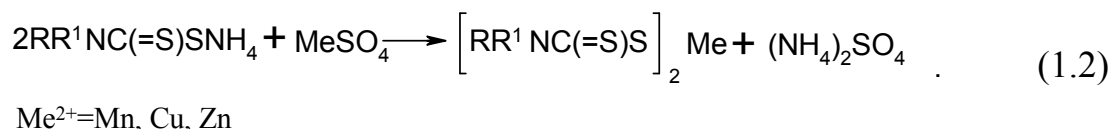
вої кислоти – помірно токсичні речовини для ссавців, однак деякі з них при тривалому вживанні кормів для худоби, що містять ці речовини, викликають негативні наслідки.

### 1.2.1 Солі N,N-диалкілдитіокарбамінової кислоти

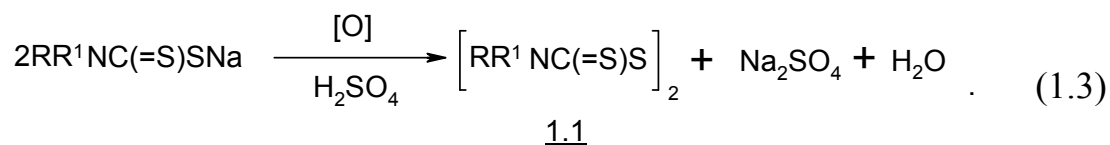
Солі N,N-диалкілдитіокарбамінових кислот практично з кількісним виходом утворюються при взаємодії вторинних амінів з сірковуглецем в лужному розчині [24–26, 97–99]:



Подальша взаємодія розчинних у воді лужних солей N,N-диалкілдитіокарбамінових кислот з водними розчинами солей цинку, марганцю, міді та інших металів приводить до утворення малорозчинних у воді метал-хелатів. При використанні амонієвих солей N,N-диалкілдитіокарбамінових кислот утворюються нерозчинні метал-хелати і сульфат амонію, який при концентруванні та виділенні можна окремо використовувати як азотовмісне добриво [27–28]:

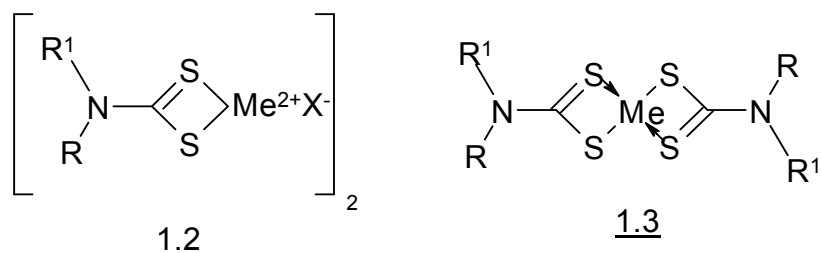


Більш активні фунгіциди 1.1 отримували окисненням солей N,N-диалкілдитіокарбамінової кислоти в присутності неорганічних кислот [26]:



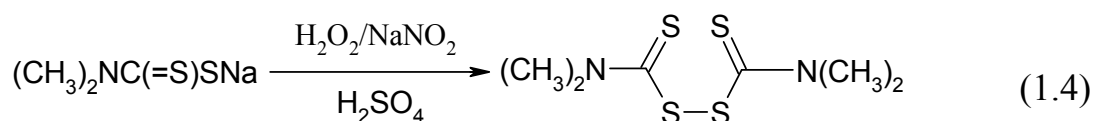
Для захисту рослин від хвороб знайшли широке застосування цинкова (цирам), залізна (фербам) і марганцева (марбам) солі N,N'-диметилдитіокарбамінової кислоти, (табл. 1.2). Найбільш високу фунгіцидну активність має цирам; ще більш активною є мідна(II) сіль, але вона не знайшла поширення як самостійний препарат.

Будову метал-хелатів металів на основі диалкілдитіокарбамінової кислоти в залежності від умов їх синтезу можна представити формулою 1.2 або 1.3 [31–33]:



Раніше в Україні, як протравлювач насіння, широко використовувався препарат ТМТД (тіурам, тіурам Д). Препарат при належних умовах зберігання може зберігатись практично необмежений час без деструктивних змін. Однак, тонка субстанція ТМТД у повітрі у вигляді порошу може утворювати вибухонебезпечні суміші [26].

ТМТД отримують окисненням солей N,N'-диалкілдитіокарбамінових кислот пероксидом водню або нітритом натрію в кислому середовищі [26]:



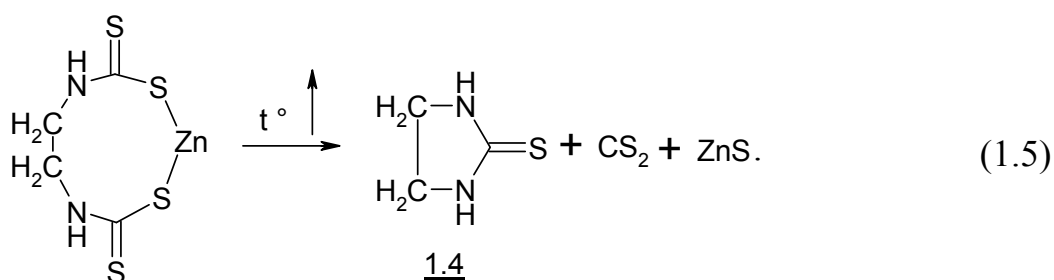
як це приведено для інших алкілпохідних на схемі (1.3).

ТМТД використовується самостійно як протравлювач насіння різних культур, а також у комбінації з іншими фунгіцидами. Прикладом такого комбінованого протравлювача насіння є Фентіурам, який включає 40 % ТМТД, 10 % 2,4,5-трихлорфенолята міді(II), 20 %  $\gamma$ -гексахлорциклогексану, а також сульфітно-лужну барду або емульгатор ОП-7/ОП-10 з вмістом до 100 % мас. Можливі і інші сумішеві препарати. Наприклад, фентіурам-молібдат, окрім відзначених компонентів, має у своєму складі до 8 % мас. молібдата амонію [26, 27].

### 1.2.2 Солі етилен-N,N'-біс(дитіокарбамінової кислоти)

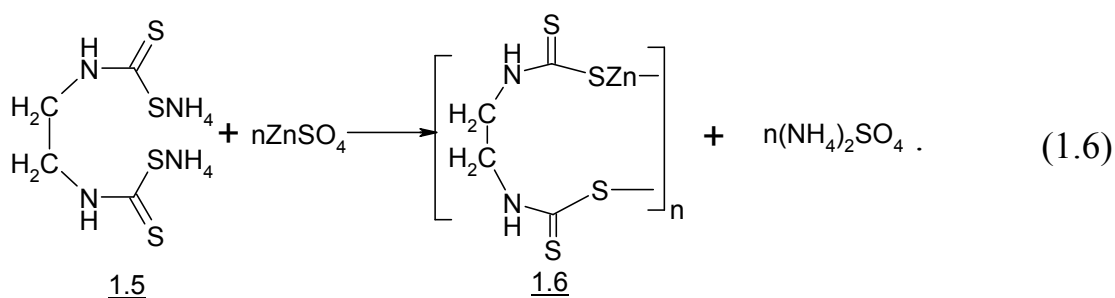
Серед інших препаратів, що приведені у табл.1.2, із солей етилен-N,N'-біс(дитіокарбамінової кислоти) треба відзначити «цинеб», який раніше дуже широко використовувався в сільському господарстві України.

Необхідно відзначити, що при наявності вологи (більше 4 % мас. води) та при дії світла цинеб може розкладатись за один рік зберігання більше ніж на 50 %. Тому для довшого зберігання рекомендується добре провітрюване приміщення та якомога нижча температура, відсутність вологості та використання стабілізуючих добавок MgO або MgCO<sub>3</sub>. При термічному розкладі цинеб може деструктувати до різних сполук і, перш за все, до сірковуглецю, сульфїду цинку і етилентіосечовини 1.4, [34,35]:



Цікаво відзначити, що метаболізм цинеба у біологічних об'єктах супроводжується утворенням таких же сполук з їх наступним окисненням. Відзначено, що, при використанні препарату у великих дозах, етилентіосечовина 1.4 може накопичуватись в рослинах, а при систематичному вживанні їжі, що має цю речовину, можуть виникати небажані віддалені наслідки. Разом з цим, етилентіосечовина в результаті окиснення відносно швидко переходить у етиленсечовину [35]. При дослідженні залишків цинебу і подібних сполук в результаті метаболізму в різних культурах встановлено, що вже за 7–15 діб етилентіосечовину не виявлено (при чутливості метода аналізу, що використовувався, 0,01 мкг/кг) [34,35].

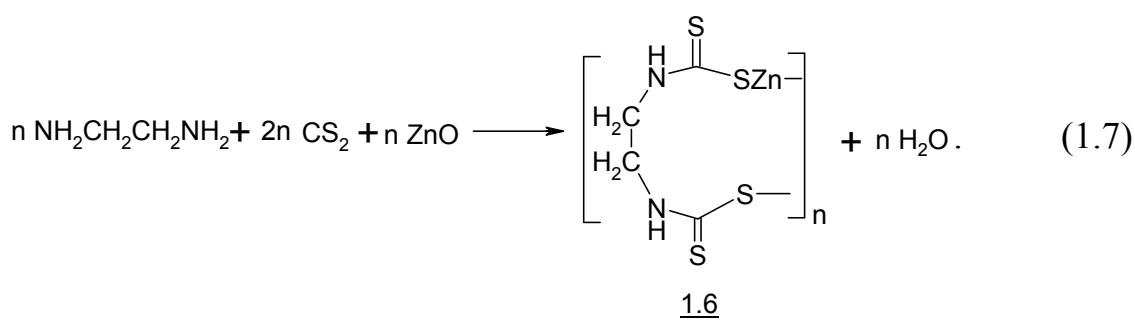
Цинеб можна отримати осадженням із водного розчину етилен-N,N'-біс(дитіокарбамата) амонію 1.5 сульфатом цинку [26]





Реакцію (1.6) проводять в розведених розчинах (не більше 5–7 % мас.), так як із більш концентрованих розчинів осаджується більш високомолекулярна сполука, токсичність якої для грибів дещо нижча. Осад 1.6 відфільтровують, промивають водою, добавляють наповнювач та поверхнево-активну речовину (ОП-7/ОП-10), а потім висушують у вальцевій або розпорошуючій сушарні. При цьому отримують дуже дрібний, тонкий порошок, що легко диспергується у воді. Необхідно мати на увазі, що висушування препарату не повинно проходити при температурі вище 120 °С, та не більше декількох секунд.

Цинеб можна отримати також із етилендіаміну, оксиду цинку та сірковуглецю за схемою [26]



Реакцію проводять при 20–30°C протягом 4–6 годин та інтенсивному перемішуванні реакційної маси. Потім препарат виділяють і обробляють як і у попередньому варіанті його промислового отримання. Крім індивідуальних солей N,N'-етилен-біс(дитіокарбамінової кислоти), як фунгіциди, були розроблені ефективні сумішеві препарати на основі цинеба та інших складових: сірки, ТМТД, каптана, різних сполук міді. Наприклад, до складу одного з них входить 15 % мас. цинеба і 25 % мас. хлороксиду міді(II). Раніше активно використовувались і подвійні солі цинеба і пропінеба (полікарбацин, табл. 1.2), які до цих пір знаходяться в Україні у значних кількостях. Так, препарат полікарбацин випускався у вигляді змочувального порошку (70–90 % мас. діючої речовини) і використовувався у вигляді 0,2–0,5 % водної суспензії.

Таким чином, розглянуті фізико-хімічні та біохімічні властивості похідних карбамінової кислоти дають змогу зробити наступні важливі висновки:

розглянуті пестицидні препарати при належних умовах зберігаються практично без деструктивних змін, що дозволяє вилучити їх діючі речовини для повторного практичного використання;

при гідролізі у природних умовах, термічній або термоокислювальній деструкції похідні дитіокарбамінової кислоти виділяють цілий ряд високотоксичних речовин, перш за все, сірковуглець, що потребує обов'язкової їх реагентної переробки або інших методів знезараження.

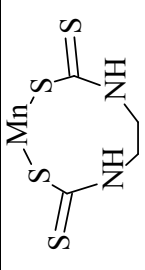
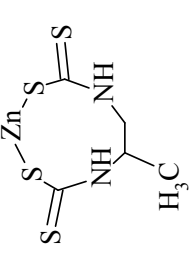
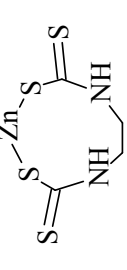
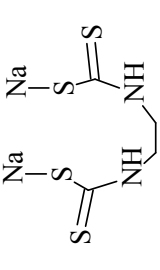
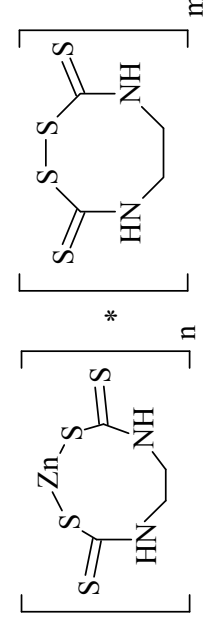
### **1.3 Реагентні методи вилучення діючих речовин із непридатних до використання та заборонених до вживання пестицидних препаратів**

Реагентні методи передбачали вилучення діючої речовини, як правило, з концентрацією, що перевищує 40–50 % мас., з метою їх повторного використання у різних технологічних процесах (металургійних, машинобудівних, переробки пластичних мас, газо- та нафтодобування). Повторне використання вилучених хімічних речовин визначило перспективні класи сполук, які зараз найбільш досліджені: похідні хлорвмісних карбонових кислот; пестицидні препарати, до складу яких входять заміщені *сим*-триазини та похідні тіо- і дитіокарбамінових кислот.

Відзначені концептуальні положення не дозволяють віднести до реагентних методів знезараження пестицидних препаратів хімічні технології, де використовують термічне, термоокислювальне або електрохімічне окиснення [36, 37]. Так, наприклад, розроблено спосіб переробки пестицидних препаратів шляхом введення їх до складу скляної шихти з подальшою обробкою при температурі 1000–1500 °С протягом 1–8 годин [38]. Сумішні хлор-, сірко-, фосфор- та азотовмісні пестициди утворюють при цьому леткі високотоксичні продукти розкладу (сірчистий газ, сірководень, хлористий водень), а сам спосіб фактично можна віднести до найбільш поширеного методу знешкодження високотоксичних речовин – спалювання або термічного розкладання.

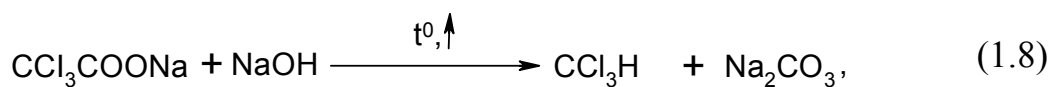
Таблиця 1.2

Солі етилен-N,N'-диметилдитіокарбамінової кислоти, що використовувались як фунгіцидні препарати

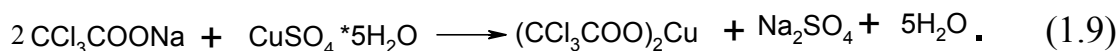
Формула	Хімічна назва	Назва препарату	$T_{пл}$ , (з розкл.), °С	ЛД <sub>50</sub> , мг/кг
	N,N'-етилен- біс(дитіокарбамат) марганцю(II)	Манеб, (дитан M-22)	> 50–60	6750
	N,N'-(пропілен-1,2)- біс(дитіокарбамат) цинку	Антракол, (пропінеб)	160	8500
	N,N'-етилен- біс(дитіокарбамат) цинку	Цинеб, (дитан Z-78)	140–160	5200
	N,N'-етилен- біс(дитіокарбамат) натрію	Набам, (парцет)	160	395
	N,N'-етилен- біс(дитіокарбамат) цинку + N,N'-етилен- біс(тіокарбамоіл)дисульфід	Полікарбацин, (полірам)	120	6600

Подібний спосіб знезараження високотоксичних речовин, включаючи пестициди, полягає в термічному їх розкладі в масі глини [39], або термічному розкладанні хлорвмісних вуглеводнів при температурі 400–600 °С на каталізаторі, що містить метали підгрупи заліза, до хлористого водню, вуглецю та водню [40], або до рідкофазного знешкодження пестицидних препаратів фенокисьного ряду (2М-4ХМ; 2М-4Х та суміші 2М-4Х і 2,4-Д), за рахунок анодного окиснення (густина струму  $I_a \leq 1 \text{ А/см}^2$ ) при температурі  $> 40 \text{ °С}$ , при інтенсивному перемішуванні з отриманням продуктів окисної деструкції пестицидів [41]. Інші багаточисельні технологічні способи термічного знезараження високотоксичних органічних речовин та їх сумішей приведено в монографії [10].

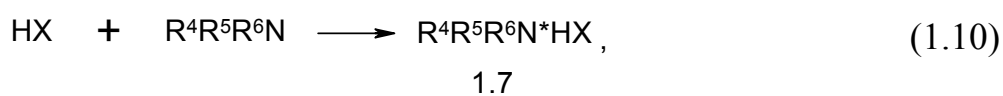
*Реагентні методи вилучення похідних хлорвмісних карбонових кислот* досліджені найбільш детально на основі пестицидного препарату ТХАН [13, 22, 23, 42–44]. При цьому було досліджено дикарбоксилювання ТХАН з виходом кінцевого хлороформу 72 % мас. [22]:



або утворенням мідної(II) солі трихлороцтової кислоти за схемою:



В роботі [16] досліджено процес реагентної переробки пестицидних препаратів груп А, В та С, як похідних арилокси-, арил-, алкіл карбонових кислот, які попередньо обробляли водою або органічним розчинником, фільтрували реакційну суміш, а потім на фільтрат діяли розчином мінеральної або органічної кислоти НХ з концентрацією 5-80 % мас. та цільовим виділенням кінцевих продуктів, які нейтралізували амінами загальної формули  $\text{R}^4\text{R}^5\text{R}^6\text{N}$  відповідно рівнянню:



## ЛІТЕРАТУРА

1. Орлов Д. С. Химическое загрязнение почв и их охрана : словарь-справочник / Д. С. Орлов, М. С. Малинина, Г. В. Мотузова. – М. : Агропромиздат, 1991. – 359 с.
2. Національна доповідь про стан навколишнього середовища в Україні в 2005 році. – К., 2006. – 78 с.
3. Комарова Л. И. Гигиена применения, токсикология пестицидов и клиника отравлений / Л. И. Комарова. – К : Наукова думка, 1970. – Вып. 8. – 70 с.
4. Гончарук Е. И. Гигиеническое регулирование химических веществ в почве / Е. И. Гончарук. – М. : Химия, 1987. – 682 с.
5. Гигиена применения и токсикология: справочник по пестицидам / под ред. Л. К. Седокур. – К. : Урожай, 1986. – 3-е изд. испр. и доп. – 432 с.
6. Турсов В. С. Механизмы воздействия пестицидов на организм человека / Турсов В. С. // Вопросы онкологии, 1975. – Т. 21, № 12. – С. 127–131.
7. Коган Ю. С. Общая токсикология пестицидов / Ю. С. Коган. – К. : Здоровье, 1981. – 319 с.
8. Куринный А. И. Исследования пестицидов как мутагенов внешней среды / А. И. Куринный, М. А. Пиленская. – К. : Наукова думка, 1976. – 267 с.
9. Канцерогенные вещества. Справочник / под ред. В. С. Турсова // Материалы международного агентства по изучению рака. – М. : Медицина, 1987. – 315 с.
10. Екологічні аспекти термічного знешкодження непридатних отрутохімікатів: монографія / В. Г. Петрук, О. Г. Яворська, А. П. Ранський та ін. – Вінниця : Універсум-Вінниця, 2006. – 254 с.
11. Пархоменко В. Д. Термические методы обезвреживания отходов / В. Д. Пархоменко, П. Н. Цыбулев, Ю. И. Краснокутский. – Л. : Химия, 1975. – 176 с.
12. Пат. 20133А Україна, МПК6 В 09 В 3/00. Спосіб переробки високотоксичних речовин [Текст] / Сухий М. П., Ранський А. П., Овчаров В. І., та ін.; Україна. – № 95083672; заявлено 04.08.95; опубл. 25.12.97, Бюл. № 6 : (розд. 3.1). – 122 с.
13. Пат. 25367А Україна, МПК6 В 09 В 3/00. Спосіб переробки пестицидів на основі трихлороцтової кислоти [Текст] / Ранський А. П., Гайдідей О. В., Сухий М. П. ; Україна. – № 96010263; заявлено 23.01.98; опубл. 30.10.98, Бюл. № 6.

14. Пат. 22286А Україна, МПК6 С 10 М 105/22, С 10 М 133/54 Мас- тильна композиція [Текст] / Плошенко І. Г., Побірченко О. В., Ранський А. П. та ін. ; Україна. – № 97052474; заявлено 28.05.97; опубл. 03.02.98, Бюл. № 3(11): (розд. 3.1). –143 с.

15. Пат. 348006 А Україна, МПК6 В 09 В 3/00. Спосіб переробки високотоксичних речовин [Текст] / Ранський А. П., Панасюк О. Г., Ткачук М. Ф. та ін. ; Україна. № 99073883; заявл.08.07.99; опубл. 15.03.01.; Бюл. № 2.

16. Заявка 2004010057, Україна, МПК7 В 09 В 3/00. Спосіб переробки пестицидів на основі похідних арилокси-, арил- та алкілкарбонових кислот [Текст] / Ранський А. П., Панасюк О. Г., Герасименко М. В., Шебїтченко Л. Н. ; Україна: – заявл. 08.01.2004.

17. Заявка 2004010063, Україна, МПК7 В 09 В 3/00. Спосіб переробки пестицидних препаратів на основі заміщених сим-триазинів [Текст] / Ранський А. П., Панасюк О. Г., Бурмістр М. В. та ін. ; Україна: – заявл. 08.01.2004.

18. Заявка 2004010064, Україна, МПК7 В 09 В 3/00. Спосіб переробки пестицидів на основі похідних хлорвмісних карбонових кислот [Текст] / Ранський А. П., Панасюк О. Г., Герасименко М. В., Шебїтченко Л. Н., Україна : – заявл. 08.01.2004.

19. Заявка 2004010065, Україна, МПК7 В 09 В 3/00. Спосіб переробки пестицидів на основі похідних хлорвмісних карбонових кислот [Текст] / Ранський А. П., Панасюк О. Г. ; Україна: – заявл. 08.01.2004.

20. Заявка 2004010038 Україна, МПК7 В 09 В 3/00. Спосіб переробки багатокомпонентних пестицидних препаратів [Текст] / Ранський А. П. , Панасюк О. Г., Лук'яненко В. В.та ін. ; Україна: – заявл. 08.01.2004.

21. Пат. 34805 А Україна, МПК6 В 09 В 3/00. Спосіб переробки високотоксичних речовин [Текст] / Ранський А. П., Панасюк О. Г., Шебїтченко Л. Н.та ін. ; Україна, № 99073882 : – заявл.08.07.1999; опубл. 15.03.2001, Бюл. № 2.

22. Побірченко О. В. Утилізація пестицида ТХАН методом декарбонізації / О. В. Побірченко, Гайдидей О. В., Ранський А. П. : Химическая промышленность, 1998. – Вып. 2. – С. 212–217.

23. Гайдидей О. В. Комплексная переработка экологически опасных хлорсодержащих пестицидных препаратов : дис.... канд. техн. наук : 21.06.01. / Гайдидей О. В. – Київ, 2003. – 202 с.

24. Пат. 4011230, США. МКИ5 С 07 D 401/12, 403/12. Эфиры дитиокарбаминовой кислоты, являющиеся бактерицидами и фунгицидами [Текст] ; опубл. 08.03.77. изобр. за рубежом. Вып. 24, № 9-1977 г.
25. Пат. 4148795, США. МКИ5 С 07 D 401/12, 403/12. Эфиры дитиокарбаминовых кислот в качестве бактерицидов и фунгицидов [Текст] ; опубл. 10.04.79. изобр. за рубежом. Вып. 98, № 2 – 1979 г.
26. Мельников Н. Н. Пестициды. Химия, технология и применение / Н. Н. Мельников. – М. : Химия, 1987. – 712 с.
27. Мельников Н. Н. Средства защиты растений : справочник. – Мельников Н. Н., Новожилов К. В., Пылова Т. Н.; М. – Химия, 1980. – 286 с.
28. Пат. 51-975, Япония. МКИ5 С 08 К 5/39. Состав на основе синтетических высокомолекулярных веществ в качестве добавки к водной эмульсии [Текст] / Заявка № 46-80344 : – заявл. 12.10.71. опубл. 13.01.76.
29. Пат. 51-976, Япония. МКИ5 С 08 К 5/39. Состав на основе синтетических высокомолекулярных веществ в качестве добавки к водной эмульсии [Текст] / Заявка № 46-822396 : – заявл. 18.10.71. опубл. 13.01.76.
30. Пат. 51-977, Япония. МКИ5 С 08 К 5/39. Состав на основе синтетических высокомолекулярных веществ в качестве добавки к водной эмульсии [Текст] / Заявка № 46-84059; заявл. 23.10.71. опубл. 13.01.76.
31. . Жумадилов Э. К. Исследование метода рентгеноэлектронной спектроскопии комплексов диамилтиокарбаминовой кислоты и фосфорорганических кислот / Жумадилов Э. К., Маркова Е. И., Нефедов В. И. : – М Координационная химия, 1978. – Т. 4, № 7. – С. 997–1001.
32. Пилипенко А. Т. Химическая связь в дитиокарбаматах переходных металлов по данным квантово-химических расчетов / Пилипенко А. Т., Савранский Л. И., Зубенко А. И. : – М Координационная химия. – 1981. – Т. 7, № 11. – С. 1612–1621.
33. Минаева В. А. Квантово-химическое исследование строения дитиокарбаматов никеля, меди, цинка и кадмия / Минаева В. А., Минаев Б. Ф., Федоров В. Е. : Д – Вопросы химии и химической технологии, 2005. – № 5. – С. 17–22.
34. Hartfull R. S. Survey of fungicide (thiocarbamate) residues in lettuce. A report on behalf assotion of public analysts / R. S. Hartfull, J. Assoc. Publ. Anal. – 1978. – Vol. 16, NNº. 3. – P. 89–95.
35. Holf Richard F. Determination of terbacil and metabolite residues using microcoulometric gas chromatography / F. Holf Richard,

L. Pease Harlan / J. Agr. and Food Chem. – 1977. – Vol. 25, No. 2. – P. 373–377.

36. Van Hasselt H. J. Developments and operating experience in soil cleaning: Thermal treatment of soils contaminated with HCH's, and solvent extraction of soil contaminated with HCH's / 5<sup>th</sup> International HCH and Pesticides Forum / Van Hasselt H. J., Costerus A., Rulkens W. H. – Basque Country. – 1998. – P. 131–143.

37. Bringmann J. Mediated electrochemical oxidation for total degradation of HCH and other pesticides / 5<sup>th</sup> International HCH and Pesticides Forum / Bringmann J., Schmieder H. – Basque Country, 1998. – P. 179–184.

38. А. с. 1768875 СССР, МКИ5 F 23 G 7/00. Способ уничтожения токсичных веществ [Текст] / Но Б. И., Зотов Ю. Л., Озеров А. А., Шишкин Е. В. – № 4921290/33(22); заявл. 21.01.91 ; опубл. № 38, 1992.

39. А. с. 1790459 СССР, МКИ6 В 09 В 3/00. Способ обезвреживания высокотоксичных веществ [Текст] / В. А. Малых, И. Т. Юрин, В. В. Вачевский, А. В. Ляклов та ин., опубл. 23.01.93.

40. Пат. 2093228 РФ, МКИ6 А 62 D 3/00. Способ уничтожения хлорсодержащих углеводов [Текст] / Чесноков В. В. ; опубл. 20.10.97.

41. Пат. 2163158 РФ, МКИ7 А 62 D 3/00. Способ жидкофазного уничтожения пестицидов феноксильного ряда [Текст] / Ивасенко В. Л., Кукурина О. С. ; опубл. 20.02.2001.

42. Ранский А. П. Регенерация и повторное использование солей трихлоруксусной кислоты / А. П. Ранский, М. П. Сухой, О. В. Гайдидей // Научно-информационный сборник «Охрана окружающей среды». – Черкассы, 1995. – Вып. 1. – С. 23–25.

43. Gaydidey O. V. Utilization and renewal employment of pesticides TMTD and STCA in industry – Conference Abstr. First Practical Conference «Sustainable development: Environmental pollution and ecological safety» / O. V. Gaydidey, M. P. Suchoy, A. P. Ransky – Dnipropetrovsk. – 1995. P. 26–27.

44. Balayan A. The condition of scientific developments and technical decision on utilization and regeneration of pesticides unfit for purpose-oriented usage on the territory of Ukraine : / A. Balayan, O. Gaydidey, A. Ransky – 5<sup>th</sup> Intern. HCH and Pesticides Forum, Basque country, 1998. – P. 307 – 311.



45. Павлова А. В. Справочник по пестицидам. Гигиена, применение и токсикология / под ред. проф. А. В. Павлова. – Киев : Урожай, 1986. – 432 с.

46. Побирченко О. В. Ингибиторы питтинговой коррозии для газового конденсата / Побирченко О. В., Ранский А. П., Плошенко И. Г. – Вопросы химии и хим. технологии, 1998. – № 1. – С. 11–12.

47. Пат. 20133А Україна, МКИ6 В 09 В 3/00. Спосіб переробки високотоксичних речовин [Текст] / Сухий М. П., Ранський А. П., Овчаров В. І. та ін. ; Україна. Заявка № 95083672 ; заявл. 04.08.95 ; опубл. 25.12.97, Бюл. № 6.

48. Пат. 34805А Україна, МКИ6 В 09 В 3/00. Спосіб переробки високотоксичних речовин [Текст] / Ранський А. П., Панасюк О. Г., Щєбітченко Л. Н. та ін. ; Україна. Заявка № 99073882 ; заявл. 08.07.1999 ; опубл. 25.03.2001, Бюл. № 2.

49. Овчаров В. И. Изучение вулканизационной активности ряда производных дитиокарбаминовой кислоты / В. И. Овчаров, А. П. Ранский, Г. О. Ненашев // Сырье и материалы для резиновой промышленности: настоящее и будущее : тез. докл. Второй российской научной практической конференции резинщиков. 1995 г. : тез. докл. – Москва, 1995. – С. 70.

50. Овчаров В. И. О вулканизационной активности ряда производных дитиокарбаминовой кислоты / Овчаров В. И., Ранский А. П., Ненашев Г. О. – Каучук и резина, 1996. – № 3. – С. 15–17.

51. Ранский А. П. Синтез, свойства и применение дитиокарбаматов / Ранский А. П., Щєбитченко Л. Н., Москаленко А. И. : Украинский государственный химико-технологический университет, Днепропетровск, 1996. – 44 с. Рус. Деп. в Укр. ГНТБ, г. Киев. 29.05.96, № 1317. – Укр. – 96.

52. Бырько В. М. Дитиокарбаматы. Аналитические реагенты. / В. М. Бырько. – М. : Наука, 1984. – 341 с.

53. Машковский М. Д. Лекарственные препараты. / М. Д. Машковский. – М. : Медицина, 1967. – 682 с.

54. Оаз С. Химия органических соединений серы. / С. Оаз. – М. : Химия, 1975. – С. 172–175.

55. Тхор І. І. Технологічні схеми реагентної переробки пестицидного препарату «Фентіурам» та його дерівату «тетраметилтіурамдисульфід (ТМТД)» / Тхор І. І., Петрук В. Г., Ранський А. П. – Львів, 2006. – № 553. – С. 204–209

56. Кораблев В. М. Производные дитиокарбаминовых кислот. Химия, токсикология, фармакология и клиническое применение / В. М. Кораблев. – Минск : Беларусь, 1971. – 152 с.
57. Бартон Д. Общая органическая химия. / Д. Бартон, У. Д. Оллис. – М. : Химия, 1982. – Ч. 5. – С. 690–691
58. Бартон Д. Общая органическая химия. / Д. Бартон, У. Д. Оллис. – М. : Химия, 1982. – Ч. 5. – С. 692–693
59. Безобразов Ю. Н. Новые фунгициды – производные дитиокарбаминовой кислоты / Безобразов Ю. Н., Брызлова В. П., Гукова Р. А. / Журн. орг. хим, 1971. – № 7. – С. 2282–2290.
60. Бартон Д. Общая органическая химия. / Д. Бартон, У. Д. Оллис. – М. : Химия, 1982. – Ч. 5. – С. 691.
61. Бартон Д. Общая органическая химия. / Д. Бартон, У. Д. Оллис. – М. : Химия, 1982. – Ч. 5. – С. 692.
62. Мозолис В. В. Синтез N замещённых тиомочевин / В. В. Мозолис, С. П. Йокубайтите / Усп. химии, 1973. – Т. 43. – С. 1310–1324.
63. Бартон Д. Общая органическая химия. / Д. Бартон, У. Д. Оллис–М. : Химия, 1982. – Ч. 5. – С. 665
64. Бусев А. И. Дисульфиды дитиокарбаматов и возможности их применения в аналитической химии / Бусев А. И., Бырько В. М., Дикусар А. И. – М. : 1971. – Т. 26. – С. 1380–1389.
65. Ванифатова Н. Г. Экстракция металлов нейтральными серусодержащими соединениями / Ванифатова Н. Г., Серякова И. В., Золотов Ю. А. – М. : Наука, 1980. – 104 с.
66. Подчайнова В. Н. Повышение чувствительности определения меди по реакции с диэтилдитиокарбаминатом / Подчайнова В. Н., Липлак И. Л., Ушакова Л. Н. – М. : 1972. – Т. 38. – С. 411–412.
67. Подчайнова В. Н. О валентности меди в её некоторых комплексах / Подчайнова В. Н., Крылова Е. И., Рябчиков Д. И. – М. : 1956. – Т. 1. – С. 406–409.
68. Beurskeus P. T. Structure and Properties of Dibromo-N,N-di-n-butylthiocarbamate Complexes of Copper(III) and Gold(III) / Beurskeus P. T., Cras I. A., Steggerda I. I. // Inorganic Chemistry. – 1968. – Vol. 7., No. 4. – P. 810–813.
69. Бырько В. М. Дитиокарбаматы / В. М. Бырько. – М. : Наука, 1984. – С. 198.

70. Yutaka Nigo. Oxidation of Nickel(II) and Copper(II) Complexes of N,N-Diethyldithiocarbamates / Yutaka Nigo, Isao Masuda, Koichiro Shinra. // Chemical Communications. – 1970. – №. 3. – P. 476.

71. Cotreras G. Transition metal complexes of thiurams. Spectrochemical studies of Chromium(III) complexes / Cotreras G., Cortes H., Inorg J.; Nucl. Chem. – 1971. – Vol. 33, No. 8. – P. 1337–1343.

72. Villa J. F. Spin-Spin Coupling in Magnetically Condensed Complexes. XI. Out-of-Plane Interactions and Triplet Ground State in Tetrakis (N,N-diethyldithiocarbamato)dycopper(II) / Villa J. F., Hatrield W. E. ; Inorganic Chemistry. – 1971. – Vol. 10, №. 9. – P. 2038–2041.

73. Hendricson A. R. Synthesis and X-Ray Structure of Bis(diethyldithiocarbamato)( $\mu$ -dichloro)-dicopper(II),  $\text{Cu}_2(\text{Et}_2\text{dtk})_2\text{Cl}_2$ , and the X-Ray Structure of  $\text{Cu}_3(\text{Et}_2\text{dtk})_2\text{Cl}_3$ , an Unusual Mixed Valence  $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$  Reduction Product / Hendricson A. R., Martin R. L., Taylor D. ; J. C. S. Chem. Comm. – 1975. – №. 9. – P. 843–844.

74. Hendricson A. R. Dithiocarbamates of Cu(I) and Cu(II). An Electrochemical Study / Hendricson A. R., Martin R. I., Ronde N. M. ; Inorganic Chemistry. – 1976. – Vol. 15, №. 9. – P. 2115–2119.

75. Tetsumi T. Reaction of copper powder with tetraalkylthiuram disulphides / Tetsumi T., Sumi M. ; Polyhedron. – 1985. – Vol. 7, No. 8. – P. 1439–1442.

76. Victoriano L. I. Reaction of Bis (N,N-dimethylthiocarbamoyl) Sulfide with Copper (II) Halides and Crystal and Molecular Structures of Halogeno (bis(N,N-dimethylthiocarbamoyl) Sulfido) Copper (I) Complexes / Victoriano L. I., Garland M. T., Vega A. ; Inorganic Chemistry. – 1997. – Vol. 36, № 4. – P. 688–693.

77. Хитрич Н. В. Особенности взаимодействия дитиокарбаматов кобальта (III) с хлором и бромом / Н. В. Хитрич, И. И. Сейфуллина. – Координационная химия, 2000. – Т. 26, № 11. – С. 848–853.

78. Victoriano L. I. Copper (III) Dithiocarbamates. An Undergraduate Experimental Project with Unexpected Challenges / L. I. Victoriano ; J. of Chemical Education. – 2002. – Vol. 79, №. 10. – P. 1252–1253.

79. Бырько В. М. Дитиокарбаматы / В. М. Бырько – М. : Наука, 1984. – С. 198–199.

80. Бырько В. М. Дитиокарбаматы / В. М. Бырько. – М. : Наука, 1984. – С. 200.

81. Бырько В. М. Дитиокарбаматы / В. М. Бырько. – М. : Наука, 1984. – С. 197.

82. Бырько В. М. Дитиокарбаматы / В. М. Бырько. – М. : Наука, 1984. – С. 196.
83. Akerström S. // Ark. kemi, 1959. – Bd. 14. – S. 378–381.
84. Tamminen V., Hjelt E. // Suomen kemi, 1950. – No. 23B. –S. 39–44.
85. Гауптман З. Органическая химия / З. Гауптман, Ю. Грефе, Х. Ремане. – М. : Химия, 1979. – 831 с.
86. Скопенко В. В. Прямой синтез координационных соединений / В. В. Скопенко, А. Д. Гарновский, В. Н. Кокозей. – Киев : Вентури, 1997. – 172 с.
87. Pruma O. V. A facile direct synthesys of bimetallic Cu<sup>II</sup>/Zn<sup>II</sup> complexes with ethylenediamine revealing different types of chain crystal structures / Pruma O. V., Petrusenko S. R., Kokozev V. N. – Eur. J. Inorg. Chem. – 2003. – P. 1426–1431.
88. Vinogradova E. A. Symmetric and asymmetric trinuclear cores in novel  $\mu$ -alkoxobridged mixed-metal Cu<sup>II</sup>/Zn<sup>II</sup> complexes: eynthesys from zerovalent copper and zink oxide, structure and magnetism / Vinogradova E. A., Vassilyeva O. Yu., Kokozev V. N. – New J. Chem. – 2001. – Vol. 25. – P. 949–953.
89. Матье Ж. Принципы органического синтеза / Ж. Матье, А. Алле. – М. : Инлит., 1962. – 632 с.
90. Ранский А. П. Координационные соединения некоторых 3d-металлов с ароматическими и гетероциклическими тиоамидами : дис. докт. хим. наук. : Ранский Анатолий Петрович. – Днепропетровск, 2003. – 327 с.
91. Вайсбергер А. Органические растворители / А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс. – М. : Инлит., 1958. – 518 с.
92. Гордон А. Спутник химика / Гордон А., Форд Р. – М. : Мир, 1976. – 518 с.
93. Фиалков Ю. А. Растворитель как средство управления химическим процессом : монографія / Ю. А. Фиалков. – М. :Знание, 1988. – №6. – 44 с.
94. Гутман В. Химия координационных соединений в неводных растворах : монографія / В. Гутман. – М. : Мир, 1971. – 230 с.
95. Nigo Yu. Oxidation of Nickel(II) and Copper(II) Complexes of N,N-Diethyldithiocarbamate / Nigo Yu., Masuda I., Shinra K. // Chemical Communications. – 1970. – P. 476–478.
96. Ранский А. П. Комплексный подход к переработке и утилизации отходов различных промышленных предприятий / А. П. Ранский //

Металлургическая и горнодобывающая промышленность. – 1999. – Вып. 2-3. – С. 95–97.

97. Заявка 3193769 Япония, МКИ5 С 07 D 277/26, А 01 N 47/18. Производные тиазолилметилтиокарбаматов, способ получения и гербицидные препараты на их основе [Текст] / Исии Цутому, Томитани Кандзи, Исикава Кацутоси ; Заявл. 22.12.89 ; опубл. 23.08.01, Коккайтококкё кохо, Сер. 3 (2). – 1991. – № 64. – Р. 641–649.

98. Пат. 147490 ПНР, МКИ4 С 07 D 307/52, С 07 С 155/06. Способ получения новых тион-тиоловых соединений с противогрибковыми свойствами [Текст] / Szymik Zygmuni. – № 264468 ; заявл. 04.03.87 ; опубл. 30.11.89.

99. А.с. 221001 ЧССР, МКИ 4А 01 N 47/10. Способ получения монометилдитиокарбамата натрия [Текст] / Poor Robert. – № 1261-81 ; заявл. 23.02.81 ; опубл. 15.03.86.

100.Клисенко М. А. Методы определения микроколичеств пестицидов : монография / под. ред. М. А. Клисенко. – М. : Медицина, 1984. – 256 с.

101.Мельников Н. Н. Методы анализа пестицидов : монография / под. ред. Н. Н. Мельникова. – М. : Химия, 1967. – 558 с.

102.Методические указания по определению микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде. Сборник № 27 / под. ред. М. А. Клисенко. Официальное издание. – Киев, 2000. – 222 с.

103.Практикум по химической защите растений / под. ред. Г. С. Груздева. – М. : Колос, 1983. – 271 с.

104.Lissetter Stephen G. Chiral high-performance liquid chromatography of synthetic pyrethroid insecticides / Lissetter Stephen G., Hambling Susan G. // J. Chromatogr. – 1991. – Vol. 539, № 1. – P. 207–210.

105.Slahck Stephen C. Liquid chromatographic determination of aminocarb in technical and formulated products: collaborative study / Slahck Stephen C., J. Assoc. Offic. Anal. Chem. – 1985. – Vol. 68, № 3. – P. 567–569.

106.Buchman Russell. Detection, isolation, and identification of impurities in technical thiofanox / Buchman Russell, Komoroski Richard A., Kauppila Kenneth M., Mannion James J., Gehrlein Lane. // J. Agr. and Food Chem. – 1985. – Vol. 33, № 5. – P. 896–907.

107.Lundgren Lennart N. A new method for the determination of glyphosate and (aminomethyl)phosphonic acid residues in soils / Lundgren Lennart N., J. Agr. – 1986. – Vol. 34, № 3. – P. 535–538.

108. Peña Heras A. Determinacion de herbicidas carbamicos por cromatografia liquida de alta resolucio. IV. Carbutilato / Peña Heras A., Sanchez Rasero F. – Quim. anal. – 1986. – Vol. 5, № 2. – P. 203–209.

109. Stevens Timothy S. Comparison ion-pair and ion-exchange liquid chromatography for assay of dalapon products / Stevens Timothy S., Chritz Karen M. // J. Assoc. Offic. Anal. Chem. – 1988. – Vol. 70, № 1. – P. 47–48.

110. Rieger Svatopluk. HPLC of some pyrethroids // Acta Univ. Palack. olomuc. Fac. rerum natur. Chem. – 1990. – Vol. 97, № 29. – P. 111–116.

111. Winkeler Heinz-Dieter. Pestezid- Analytic mit Minibore-HPLC / Rieger Svatopluk. // Merck Spectrum. – 1991. – № 3. – S. 2–7.

112. Saady Joseph J. Determination of chlorinated hydrocarbon pesticides by solid-phase extraction and capillary GC with electron capture detection / Saady Joseph J., Poklis Alphonse. // J. Anal. Toxicol. – 1990. – Vol. 14, № 5. – P. 301–304.

113. Benecke Von R.. Untersuchung pflanzlicher Drogen auf Rückstände von Organochlor-Pestiziden/ Benecke Von R., Ortwein J. // Pharm. Ind. – 1992. – Bd. 54, No 8. – S. 726–728.

114. Muiño M. Fernandez. A GC method for chlorinated pesticides and PCB's in mussels Muiño M. Fernandez, Miguelez J. de la Montaña, Lozano J. Simal // Chromatographia. – 1991. – Vol. 31, № 9–10. – P. 453–456.

115. Jimčez M. Relaciones entre propiedades fisicoquimicas y moleculares de pesticidas/ Jimčez M., Quintero B., Talavera E. M., Alvarez J. M. // Ars pharm.: Rev. Fac. farm. – 1990. – Vol. 31, № 1-2. – P. 131–139.

116. Jimenez M. Contaminacion de aguas por pesticidas /, Talavera E. M., Alvarez J. M., Quintero B. // Ars pharm.: Rev. Fac. farm. – 1990. – Vol. 31, № 3–4. – P. 175–180.

117. Sundaram K. M. Gas chromatographic method for the analysis of permethrin isomers in some forestry substrates/ Sundaram K. M. // J. Environ. Sci. and Health B. – 1990. – Vol. 25, №3. – P. 357–358.

118. Abdallah M. A. Survey of residues of organochlorine pesticides in some marketable Egyptian fish / Abdallah M. A., Hassan I. M., Naguib M. M., Abodonia M. A. // J. Assoc. Offic. Anal. Chem. – 1990. – Vol. 73, № 4. – P. 502–508.

119. Galoux Michel P. Gas chromatographic determination of 3,6-dichloropicolinic acid residues in soils and its application to the residue

dissipation in a soil / Galoux Michel P., Bernes Albert C., Damme Jean-C. Van. // J. Agr. and Food Chem. – 1985. – Vol. 33, № 5. – P. 965–968.

120. Бондарев В. С. Газохроматографическое определение сангора в воде, почве и растениях / В. С. Бондарев, Т. Н. Талалакина, Ю. Я. Спиридонов и др. // Химия в с.х, 1986. – Т. 24, № 5. – С. 68–69.

121. Hall G. L. New gas chromatographic retention index for pesticides and related compounds / G. L. Hall, W. E. Whitehead, C. R. Mourer, T. A. Shibamoto // J. High Resolut. Chromatogr. and Chromatogr. Commun. – 1986. – Vol. 9, № 5. – P. 266–271.

122. Barbina Maria Teccheo. Metodo multiresiduo per la determinazione di fungicidi in frutta e ortaggi con gas-cromatografia capillare/ Barbina Maria Teccheo, Bagarolo Lucia, Paroni Sandro. // Inf. fitopatol. – 1985. – Vol. 85, № 12. – P. 41–43.

123. Scharfe Ronald R. Rapid gas chromatographic method using nitrogen-phosphorus detection for N-nitrosodimethylamine in 2,4-D and MCPA herbicide formulations/ Scharfe Ronald R., McLenaghan Charles C. // J. Assoc. Offic. Anal. Chem. – 1988. – Vol. 72, № 3. – P. 508–512.

124. Waliszewsky S. M. GC-determination of chlorophenoxy acetic herbicides (MSPA and 2,4-D) in water and soil. Reinvestigation of the technique / Waliszewsky S. M., Waliszewsky K. N // Fresenius Z. anal. Chem. – 1987. – Vol. 329, № 4. – P. 489.

125. Boyd Willard G. Impurity problems in chromatographic method studies for fenthion formulations/ Boyd Willard G. // J. Assoc. Offic. Anal. Chem. – 1985. – Vol. 68, № 5. – P. 925–929.

126. Козлова Е. Ю. Определение смесей пестицидов, используемых для протравливания семян зерновых культур с помощью тонкослойной и высокоэффективной жидкостной хроматографии./ Е. Ю. Козлова // Изв. СО АН СССР, хим. н, 1990. – № 3. – С. 20–24.

127. Козлова Е. Ю. Определение смесовых композиций пестицидов, используемых для обработки овощных культур/ Е. Ю. Козлова, В. И. Кобрина // Сиб. хим. журнал, 1992. – № 2. – С. 29–36.

128. Устинова Т. Н. Бутилирование как прием в анализе пестицидов / Т. Н. Устинова. // Защита растений, 1990. – № 10. – 15 с.

129. Латашко В. М. Комплексный контроль биологически активных соединений на основе фурфурола, применяемых в сельском хозяйстве и рыбоводстве / В. М. Латашко, Л. А. Бадовская, З. И. Тюхтенева и др. // Основные направления полученные экологично. чистой. продукции растениеводства : Тез. докл. респ. науч.-произв. конф. 1992г. : тез. докл. – Горки, 1992. – С. 204–205.

130. Ушакова Т. В. Определение остатков набу в моркови / Т. В. Ушакова, С. В. Тулупова // Химия в сельском хозяйстве, 1987. – Т. 25, № 6. – С. 70–79

131. Deyrup Cynthia L. Simultaneous esterification and acylation of pesticides for analysis by gas chromatography. 1. Derivatization of glyphosate and (aminomethyl)phosphonic acid with fluorinated alcohols – perfluorinated anhydrides / Deyrup Cynthia L., Chang Shou-Mei, Weintraub Randy A., Moye H. Anson. // J. Agr. and Food Chem. – 1985. – Vol. 33, № 5. – P. 944–947.

132. Miyazaki Tomoyuki. Isolation and structure elucidation of some components in technical grade chlordane / Miyazaki Tomoyuki, Yamagishi Tatsunori, Matsumoto Masao. // Arch. Environ. Contam. and Toxicol. – 1985. – Vol. 14, № 4. – P. 475–483.

133. Tamiri Tsippy. Gas chromatography mass spectrometry of some thermally labile urea pesticides / Tamiri Tsippy, Zitrin Shmuel. // Biomed. and Environ. Mass Spectrom. – 1987. – Vol. 14, № 1. – P. 39–42.

134. Bjorge Susan M. Applications of liquid chromatography – photodiode-array detection – mass spectrometry in drug disposition studies / Bjorge Susan M., Wolf Thomas F. // LC and GC – 1991. – Vol. 9, № 11. – P. 780, 782, 784, 784.

135. Ashcroft Alison E. Use of mass spectrometry in pharmaceutical analysis/ Ashcroft Alison E. // Anal. Proc. – 1991. – Vol. 28, № 6. – P. 179–181.

136. Волчек С. И. Изучение примесей трихлорметафоса-3 технического методом хромато-масс-спектрометрии / С. И. Волчек, Л. М. Богомолова, З. И. Летичевская. – Рукопись деп. в ОНИИТЭхим г. Черкассы 28.07.86, № 918-хп. // Хим. средств. защиты раст. и их применение. – М., 1986. – С. 108–113.

137. Ключев Н. А. Определение тетрахлордibenзо-п-диоксинов и тетрахлордibenзофуранов в гербициде 2,4-Д / Н. А. Ключев, Е. С. Бродский, В. Г. Жильников, Б. В. Бочарев // Докл. АН СССР. – 1991. – Т. 316, № 6. – С. 1497–1501.

138. Авдиенко Т. Н. Спектрофотометрический метод определения трихлорфенолята меди в фунгицидных препаратах / Т. Н. Авдиенко, Б. А. Бовыкин, И. А. Занина, Н. Р. Молчанова. // Днепропетр. хим.-технол. ин-т. – Днепропетровск, 1987. – 7 с.

139. Макарова С. В. Фотоколориметрическое определение этафоса и его полупродуктов / С. В. Макарова, В. Н. Хмельницкая. // Хим.



средств. защиты раст. и их применение. ВНИИ хим. средств защиты раст. – М.: 1986. – С. 87–95.

140.Роговський Д. Ю. Визначення бромофосу при хіміко-токсикологічному дослідженні біологічного матеріалу / Д. Ю. Роговський – Фармац. журнал, 1993. – № 2. – С. 45–50.

141.Жемчужин С. Г. Спектрофотометрическое определение нанограммовых количеств гербицида глифосата с использованием фермента алкогольдегидрогеназы / С. Г. Жемчужин, Р. П. Горобец // Журнал анал. химии, 1989. – Т. 44, № 4. – С. 741–744.

142.Rajeswari C. V. A new colorimetric method for the determination of carbofuran, bendiocarb and carbosulfan / C. V. Rajeswari, P. R. Naidu // J. Food Sci. and Technol. 1986. – Vol. 23, № 2. – P. 101–103.

143.Песчанская И. В. Пестициды типа хлортиамина в различных объектах / И. В. Песчанская, Т. Н. Авдиенко, В. И. Супрунович // Пищ. пром-сть (Москва), 1992. – № 10. – С. 19–20.

144.Wasiak-Wisniewska Danuta Widma w podczerweini wzorcow pestycydow o wysokiej czistosci / Wasiak-Wisniewska Danuta, Konopski Leszek. // Pestycydy. – 1991. – № 3. – P. 13–45.

145.Simon Kalman. Röntgendiffraktios vizsgalatok a permetrin növényvédőszer temakörben: [Beszam.] Anyag- es molekulaszert. munkabiz. ülese, [Budapest], maj. 23-24, 1991./ Simon Kalman, Bertok Bela. // Kem. kozl. – 1991. – Bd. 73, № 2. – S. 307–308.

146.Чигрин А. В. Определение хлорсульфона методом иммуноферментного анализа / А. В. Чигрин, А. М. Умнов, Д. И. Чкаников, Н. В. Устименко // Химизация сельского хозяйства, 1990. – № 3. – С. 62–64.

147.Goicolea A. Determinacion de herbicidas azinicos en mezclas por polarografia diferencial de impulsos / Goicolea A., Barrio R. J., Arranz J. F., Arranz A. // An. quim. B/Real Esp. quim. – 1989. – Vol. 85, № 2. – P. 183–186.

148.Lindgard R. O. Positive and negative ion chemical ionization mass spectrometry of pyrethrin pesticides/ Lindgard R. O., Duffield A. M., Wells R. J. // Biomed. and Environ. Mass Spectrom. – 1986. – Vol. 13, № 12. – P. 677–680.

149.А. с. ЧССР, МКИ4 G 01 N 30/02, G 01 N 30/90. Spôsob skupinoveho stauovenia močoviny a tiazinoyich herbicidov / Bilikova Anna. – Заявка № 10141-85; заявл. 30.12.85. опубл. 15.11.88.

150.Kanakalakshmi K. L. Qualitative tests for the identification of pesticides / K. L. Kanakalakshmi, G. Suyanarayana Raju,

К. Visweswariah, Majumder S. K. // Chem. Ind. News. – 1986. – Vol. 30, № 12. – P. 757–764.

151. Абдуллаев Ш. Н. Количественное определение препарата розалина / Ш. Н. Абдуллаев, И. Б. Пайзиев, Х. Н. Арипов // Докл. АН УзССР, 1986. – № 5. – С. 31–32.

152. Sharma S. R. Effect of different saline, alkaline salts, fertilizers and surfactants on the movement of some carbamoyl group containing pesticides in soils / S. R. Sharma, R. P. Singh, S. K. Saxena, S. R. Ahmed // Anal. Lett. – 1985. – Vol. A 18, № 18. – P. 2321–2343.

153. Doroz Jadwiga. Wykrywanie sladowych ilosci herbicydow w nosnikach / Doroz Jadwiga. – Zesz. probl. nauk. rol. – 1986. – № 319. – P. 301–304.

154. Божкова Н. Качественное определение примесей в техническом хлорацетафеноне методом хроматографии в тонком слое / Н. Божкова, Н. Хлеббаров, Г. Пфистер [и др.] // Сб. науч. тр. хим. пром. – 1985 (1986). – С. 129–136.

155. Осинская Л. И. Исследование содержания остаточных количеств хлорофоса в растворе в зависимости от времени нагрева / Л. И. Осинская, А. В. Тимко // Пробл. индустр. обществ. питания страны : 2 Всес. науч. Конф 1989 г. : тез. докл. – X., 1989. – С. 348.

156. Sherma Joseph. Thin layer chromatography of pesticides / Sherma Joseph. // J. Planar Chromatogr. – 1991. – Vol. 4, № 1. – P. 7–14.

157. Burger K. Multimethode zur Ultrapurenbestimmung: Pflanzenschutzmittelwirkstoffe in Grund- und Trinkwasser, analysiert durch DC/AMD (Automated Multiple Development) / Burger K. // Pflanzenschutz-Nachr. Bayer. – 1988. – Bd. 41, № 2. – S. 173–224.

158. Konopinska Danuta. Hormony peptydowe owadow / Konopinska Danuta, Rosinski Grzegorz, Sobotka Wieslaw. // Wiad. chem. – 1990. – Vol. 44, № 11-12. – P. 773–787.

159. Врочинский К. К. Современные методы определения некоторых пестицидов / К. К. Врочинский, Е. А. Мухопад // Современ. методы анал. контроля на пром. Предприятиях : Матер. семинара. – «Общество Знание» РСФСР. Моск. Дом науч.-техн. проп. – М., 1991. – С. 135–140.

160. А. с. 1642374 СССР, МКИ5 G 01 N 31/00. Проявляющий реагент для определения севина и  $\alpha$ -нафтола в тонкослойной хроматографии [Текст] / И. У. Нуманов, И. М. Потапова, А. Х. Алиходжаев, М. Юсупов. – № 4493976/04 ; заявл. 13.10.88 ; опубл. 15.04.91, Бюл. № 14.

161. Яшин А. Я. Аналитические возможности жидкостного хроматографа «Цвет Яуза» с электрохимическими детекторами / А. Я. Яшин, Я. И. Яшин // Рос. хим. журнал, 2002. – Т. 44, № 4. – С. 109–115.
162. Химические добавки к полимерам : справочник [ под ред. И. П. Масловой]. – М. : Химия, 1981. – 262 с.
163. ГОСТ 8433-81. Вещества вспомогательные ОП-7 и ОП-10. Технические условия
164. Безпамятнов Г.П. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде / Г. П. Безпамятнов, Ю. А. Кротов. – Л. : Химия, 1985. – 528 с.
165. ТУ У 2-00282033-003-2001. Каолины обогащенные Просяниковского месторождения.
166. Промышленные хлорорганические продукты : справочник [ под ред. Л. А. Ошина]. – М. : Химия, 1979. – 656 с.
167. Pretsch C. S. Tablice za odredivanje structure organskih spojeva spektroskopskim metodama. – Zagreb: SKTH / Pretsch C.S. // «Kemija u industriji». – 1982. – S. 1170–1174.
168. Сильверстейн Р. Спектрометрическая идентификация органических соединений / Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. – М. : Мир, 1977. – С. 180–182.
169. Бранд Д., Применение спектроскопии в органической химии / Ю. Н. Шейнкера, Эглинтон Г. – М. : Мир, 1967. – С. 116–173.
170. Беллами Р. Новые данные по ИК-спектроскопии сложных молекул / Р. Беллами. – М. : Мир, 1971. – 318 с.
171. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров: Пер с англ. / С. Мадорский, С. Рафикова. – М. : Мир, 1967. – 325 с.
172. Уэндландт У. Термические методы анализа: пер с англ. / У. Уэндландт, В. Степанова. – М. : Мир, 1978. – 318 с.
173. Вайнштейн А. В. Исследование наполненного ПЭ методом ДТА и ТМХ / А. В. Вайнштейн, Э. А. Кунер, В. П. Карливан – Вып. 3. – М. : Модификация полимерных материалов, 1972. – С. 25–31.
174. Пахаренко В. А. О влиянии термоокислительной деструкции на молекулярные и реологические свойства наполненных термопластов / В. А. Пахаренко, Е. М. Кириенко, И. И. Носалевич // Механика композит. материалов, 1981. – № 5. – С. 869–877.
175. Пахаренко В. А. К методике оценки термоокислительной деструкции полиамидов / В. А. Пахаренко, Е. М. Кириенко, И. И. Носалевич // Хим. технология, 1980. – № 4. – С. 25–28.

176. Авдієнко Т. М. Фотометричний контроль трихлорфенолята міді у вторинних розчинах утилізації пестициду Фентіурам / Т. М. Авдієнко, О. В. Сандомирський, А. П. Ранський, В. І. Ткач. // Вопросы химии и хим. технологии, 2004. – № 1. – С. 9–11.

177. Ранський А. П. Реагентне перероблення та хроматографічний контроль вторинних розчинів пестициду Фентіурам. / А. П. Ранський, О. В. Сандомирський, В. Г. Петрук [та ін.] // Вісник ВПІ, 2004. – № 3. – С. 34–36.

178. ДСТУ ISO 8466-1-2001. Якість води. Визначення градувальної характеристики методик кількісного хімічного аналізу. Національний стандарт України. – Київ, 2002.

179. Пиотровский К. В. Старение и стабилизация синтетических каучуков и вулканизатов / К. В. Пиотровский, З. Н. Тарасова. – М. : Химия, 1980. – 264 с.

180. Бухштаб З. Н. Технология синтетических моющих средств / З. Н. Бухштаб, А. П. Мельник, В. М. Ковалев – М. : Легпромбытиздат, 1988. – 319 с.

181. Химический энциклопедический словарь [под ред. акад. Н. Л. Кнулянца]. – М. : Сов. энциклоп., 1983. – 790 с.

182. Петрук В. Г. Комплексне знешкодження непридатних хімічних засобів захисту рослин / В. Г. Петрук, І. І. Тхор, А. П. Ранський та ін. // Проблеми природокористування, сталого розвитку та техногенної безпеки регіонів : III Міжнародної науково-практичної конференції. 2005 г. : тези доп. – Дніпропетровськ, 2005. – С. 170–171.

183. Ранський А. П. Переробка та знешкодження деяких високотоксичних хімічних відходів, що знаходяться на території України / А. П. Ранський, О. В. Панасюк, В. Г. Петрук, І. І. Тхор // Встановлення пріоритетів розвитку та впровадження перспективних науково-технічних досліджень у сфері охорони довкілля в Україні : робочий семінар. 2005 г. : тези доп. – Дніпропетровськ, 2005. – С. 133–134.

184. Петрук В. Г. Новые аспекты реагентной переработки пестицида Фентиурам / В. Г. Петрук, И. И. Тхор, А. П. Ранський // Экология и здоровье человека. Охрана воздушного и водного бассейнов. Утилизация отходов : сборник научных статей XIII Международной научно-практической конференции, 2005 г. тези док. – Харьков, 2005. – Т. 2. – С. 228–230.

185. Гречка Т. В. Утилізація пестициду Фентіурам реагентним методом / Т. В. Гречка, М. В. Кучук, О. В. Сандомирський, І. І. Тхор // Хімія і сучасні технології : II Міжнародна науково-технічна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених, 2005 г. : тези доп. – Дніпропетровськ, 2005. – 144 с.

186. Плєскач А. М. Пути решения проблем гальванических отходов / А. М. Плєскач // Сотрудничество для решения проблемы отходов :

конференция с международным участием, 2004 г. : Тезисы доклада. – Харьков, 2004. – С. 167–168.

187. Корчик Н. М. Ресурсосберегающие технологии по организации водного хозяйства гальванических производств / Н. М. Корчик, Ю. Г. Бухальская // Экология и здоровье человека. Охрана воздушного и водного бассейнов. Утилизация отходов : XIII Междунар. науч.-практ. конф., 2005 г. : Тез. Доклада. – Харьков, 2005. – Т. 2. – С. 80–85.

188. Заявка 2002086403 Україна, МПК7 С 02 F 1/62. Спосіб очищення промислових стічних вод [Текст] / А. П. Ранський, О. Г. Панасюк, Л. Н. Шебітченко. – Заявлено 24.09.2002.

189. Свойства резиновых смесей и резин : оценка, регулирование, стабилизация / В. И. Овчаров, М. В. Бурмистр, В. А. Тютин [и др.] – М. : Сант-ТМ, 2001. – 400 с.

190. Ранський А. П. Похідні дитіокарбамінової кислоти та їх вулканізуюча активність в поліізопрені / А. П. Ранський, В. Г. Петрук, І. І. Тхор, Г. І. Москаленко // Проблеми природокористування, сталого розвитку та техногенної безпеки регіонів : III Міжнар. наук.-практ. конф., 2005г. : тези доповіді. – Д., 2005. – 127 с.

191. Ранський А. П. Противоизносные свойства дитиокарбаматов металлов / А. П. Ранський, В. Г. Петрук, И. И. Тхор, А. В. Потапова // Прогресс в технологии горючих ископаемых и химотологии топливно-масельных материалов : Междунар. науч.-тех. конф., 2005г. : тезисы доклада. – Д., 2005. – С. 202–203.

192. Мустафаев Н. П. Противозадирные и противоизносные свойства эфиров дитиокарбаминной кислоты / Н. П. Мустафаев, Г. Р. Гасанзаде, Х. К. Гусейнов // Химич. технология топлив и масел, 1978. – №2. – С. 50–51.

193. Anson F. C. Highly Stabilized Copper(III) Complexes/ Anson F. C., Collins T. J., Richmond T. G. // J. Am. Chem. Soc. – 1987. – Vol. 109, № 10. – P. 2674–2979.

194. Fritsky I. O. Template synthesis of square-planar nickel(II) and copper(III) complexes based on hydrazide/ Fritsky I. O., Rozlowski H., Peter J. J. // Chem. Soc., Dalton Trans. – 1998. – № 11. – P. 3269–3274.

195. Фрицький І. О. Поліядерні координаційні сполуки перехідних металів з азотовмісними лігандами в моделюванні активних центрів метало ферментів : дис. ... докт. хім. наук. / Фрицький І. О. – Київ, 2003. – 372 с.

196. Eeurs Kens P. T. Structure and Properties of Dibromo-N,N-di-n-butylthiocarbamate Complexes of Copper(III) and Gold(III) / Eeurs

Kens P. T., Cras J. A., Steggerda J. J. // *Inorganic Chemistry*. – 1968. – Vol. 7, № 4. – P. 810–813.

197.Панасюк А. Г. Синтез и рентгеноструктурный анализ гидроперхлората (перхлорато-бис [бензимидазол-2-N-(4-метоксифенил) карбо-тио-амидато] меди(III)) / Панасюк А. Г., Ранский А. П., Алиев З. Г. // Координац. Химия. 2004. – Т. 3, № 1. – С. 43–347.

198.Петрук В. Г. Практическое применение модифицированных химических соединений на основе ТМТД / В. Г. Петрук, А. П. Ранский, И. И. Тхор // Экология и здоровье человека. Охрана воздушного и водного бассейнов. Утилизация отходов : XIII междунар. науч.-практ. конф. 2005 г. : тезисы доклада. – Харьков, 2005. – Т. 2. – С. 231–232.

199.Оаэ С. Химия органических соединений серы / С. Оаэ. – М. : Химия, 1975. – С. 172–175.

200.Оаэ С. Химия органических соединений серы / С. Оаэ. – М. : Химия.1975. – С. 173

201.Ранский А. П. Исследование реакции аренальарилиминов и метилгетаренов с серой и арилами дами : дис. анд. хим. наук : 02.00.03 / А. П. Ранский. – Днепропетровск, 1985. – 151 с.

202.Ранский А. П. Химия дитиокарбаматов. Сообщение II. Десульфуривания тиурамдисульфидов действием нуклеофильных реагентов / А. П. Ранский, В. Г. Петрук, I. I. Тхор, О. В. Охтина – Вопросы химии и хим. Технологи. – Д. : 2005. – №6. – С. 74–77.

203.Демченко А. Н. Способы утилизации и рекуперации запрещённых и некондиционных пестицидов / А. Н. Демченко, И. Н. Курманова, А. П. Третьяк, М. О. Лозинский // Нові технології та обладнання по переробці промислових та побутових відходів і їх медико-еклогічне забезпечення : Труды II научно-технической конференции, 2003 г. : Тезисы доклада – Київ, 2003. – С. 68–71.

204.Игнатьев В. А. Синтез, физические, химические свойства и реакции амидов сульфеновых кислот : дис. докт. хим. наук : В. А. Игнатьев – Иваново, 1975. – 375 с.

205.Ранський А. П. Похідні дитіокарбамінової кислоти та їх вулканізуюча активність в поліізопрені / А. П. Ранский, В. Г. Петрук, I. I. Тхор, Г. I. Москаленко // Проблеми природокористування, сталого розвитку та техногенної безпеки : III Міжнародна науково-практична конференція, 2005 г : тези доп. – Дніпропетровськ, 2005. – Ч.II. –167 с.

206.Динцес А. И. Синтетические смазочные масла / А. И. Динцес, А. В. Дружинина. – М. : Гостоптехиздат, 1958. – 350 с.

*Наукове видання*

**Безвозюк Ірина Іванівна  
Петрук Василь Григорович  
Ранський Анатолій Петрович**

**РЕАГЕНТНА ПЕРЕРОБКА ТА РАЦІОНАЛЬНЕ  
ВИКОРИСТАННЯ ЕКОЛОГІЧНО НЕБЕЗПЕЧНИХ  
СІРКОВМІСНИХ ПЕСТИЦИДНИХ ПРЕПАРАТІВ**

Монографія

Редактор С. Могила

Оригінал-макет підготовлено І. Безвозюк

Підписано до друку 15.12.2010 р.  
Формат 29,7×42¼ Папір офсетний.  
Гарнітура Times New Roman.  
Друк різнографічний. Ум. друк. арк. 10,39  
Наклад 100 прим. Зам № 2010-193

Вінницький національний технічний університет,  
КІВЦ ВНТУ,  
21021, м. Вінниця, Хмельницьке шосе, 95,  
ВНТУ, ГНК, к. 114.  
Тел. (0432) 59-85-32  
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи  
серія ДК № 3516 від 01.07.2009 р.

Віддруковано у Вінницькому національному технічному університеті,  
в комп'ютерному інформаційно-видавничому центрі,  
21021, м. Вінниця, Хмельницьке шосе, 95,  
ВНТУ, ГНК, к. 114.  
Тел. (0432) 59-81-59  
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи  
серія ДК № 3516 від 01.07.2009 р.