

ОПЕРАТИВНОЕ ТЕСТОВОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ 1,1-ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ И ГРУНТАХ

В.М.Островская*, Д.А.Маньшев**, Н.В.Давидовский**

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (ИОНХ РАН)
117907, Москва, Ленинский проспект, 31

**25-й Государственный научно-исследовательский институт МО РФ
121351, Москва, Молодогвардейская, 10

Островская Вера Михайловна – ведущий научный сотрудник института общей и неорганической химии Российской Академии наук, доктор химических наук, старший научный сотрудник.

Область научных интересов: визуальный и спектрофотометрический химический анализ; синтез аналитических реагентов в растворах и на твердофазных матрицах.

Автор свыше 250 опубликованных работ, в том числе 57 авторских свидетельств и патентов.

Маньшев Дмитрий Альевич – старший научный сотрудник 25-го Государственного научно-исследовательского института Мини-

стерства обороны Российской Федерации. Область научных интересов: химмотология ракетных топлив.

Автор 29 опубликованных работ, в том числе 14 авторских свидетельств и патентов.

Давидовский Николай Владимирович – начальник отдела 25-го Государственного научно-исследовательского института Министерства обороны Российской Федерации, кандидат технических наук.

Область научных интересов: химмотология ракетных топлив.

Автор 42 опубликованных работ, в том числе 8 авторских свидетельств и патентов.

Разработаны методики экспрессного тестового определения 1,1-диметилгидразина в воде в диапазоне концентраций 0,01-500 мг/дм³ с помощью индикаторной полосы РИБ-Гидразин-Тест, карманного устройства для концентрирования, цветового компаратора и мини-рефлектометра со светодиодом 660 нм. Представлены результаты тестирования поверхностных вод и грунтов Якутии и Казахстана.

1,1-Диметилгидразин (ДМГ) - ракетное топливо [1], бесцветная, летучая жидкость с характерным аммиачным запахом; чрезвычайно опасное вещество. Возможные пути поступления ДМГ в организм человека по экологическим цепям: почва → растение → человек; почва → растение → животное → человек; почва → вода → рыба → человек; атмосферный воздух → человек. Критерием безопасности является отсутствие отрицательного прямого или косвенного действия ДМГ и продуктов его деструкции на здоровье человека и его потомство. ДМГ вызывает отравление при вдыхании паров, попадании внутрь организма и

проникновении через кожу. Общетоксическое действие – першение в горле, кашель, затруднение дыхания, раздражение слизистых оболочек глаз, общая слабость, головокружение, тошнота, рвота, боли в области желудочно-кишечного тракта, зуд и покраснение кожи. Возможны поражение печени, отек легких, смертельный исход. Предельнодопустимые концентрации (ПДК) в воде 0,02 мг/л, воздухе 0,1 мг/м³ и пахотном слое почвы 0,1 мг/кг. Оперативный контроль на содержание ДМГ на уровне ПДК в местах с постоянным риском загрязнения является важнейшей экологической задачей.

Проблема профилактики интоксикации ДМГ является весьма актуальной для территорий ряда регионов Российской Федерации, где по расчетам и по наблюдениям возможны падения отработанных ступеней ракет. Не менее важно контролировать окружающую среду на содержание ДМГ в местах его транспортирования, хранения и заправки.

Известные методы спектофотометрического определения ДМГ включают предварительное отделение его от субстрата отгонкой, а известные индикаторные бумаги с адсорбционно закрепленными реагентами: ванилином, 4-нитробензаль-дегидом, 2,4-диметоксибензальдегидом или 2,4-дигидроксибензальдегидом - характеризуются низкой чувствительностью [2], что не дает возможности достигнуть определения ДМГ на уровне ПДК.

В данной работе предлагаются простые и доступные методики экспрессного тестирования поверхностных вод суши и грунтов на содержание ДМГ с помощью индикаторных полос РИБ-Гидразин-Тест [3] с карманным устройством для концентрирования следов ДМГ на реакционной зоне индикаторной полосы в двух вариантах: 1) визуальная оценка цветового перехода производится с помощью цветовой стандартной шкалы и 2) рефлектометрическим методом с помощью мини-рефлектометра со светодиодом.

Преимущество индикаторных полос РИБ-Гидразин-Тест состоит в том, что хромогенный реагент - кремнемолибденовая кислота (КМК) иммобилизована на целлюлозную матрицу ковалентно и поэтому продукт реакции - молибденовая синь не размывается и не смывается с реакционной зоны полосы. Это позволяет достигать обнаружение ДМГ на уровне 0,5 ПДК.

Экспериментальная часть

Реагенты, растворы и приборы. Экспрессное тестирование проб воды и грунта проводилось с помощью набора ТУ 400-СПИИ 18-10-96-91 (ООО "Экотест"), включающего: пеналы с индикаторными полосами РИБ-Гидразин-Тест ТУ 400-СПИИ 18-176-20-92; компаратор ЭКОТЕСТ с одной цветовой шкалой охвата по ТУ 29.01-91-83 для двух диапазонов концентраций (см. таблицу); натрия гидроксид по ГОСТ 4328, 1%-ный водный раствор; маскирующие реагентные полосы; фильтрующее устройство по ТУ 6-09-07-1464-86 со шприцем для концентрирования микроколичеств гидразина на индикаторной полосе (ИП). Использование других модификаций карманных устройств (КУ) для концентрирования [3-5] не влияет на результаты анализа.

Компаратор ЭКОТЕСТ для двух диапазонов концентраций

Состав краски для печати, %	Концентрация 1,1-диметилгидразина, мг/дм ³						
	0	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5
	0	10	20	50	100	200	500
Голубая	10	20	30	40	60	85	100
Пурпурная	0	0	0	0	20	40	85
Желтая	50	40	50	40	40	40	55
Черная	0	0	10	20	25	40	60
L/P, λ = 660 нм	1	1,04	1,09	1,35	1,60	1,75	1,90

Для приготовления исходных и градуировочных растворов использовали свежеперегнанный при температуре 63-64°C ДМГ, который растворяли в 0,1 М уксусной кислоте. Из проб грунта готовили водные и водно-спиртовые экстракты при pH 2-5.

Цветовой переход реакционной зоны ИП (РЗ ИП) сравнивали с цветовой и концентрационной шкалами компаратора.

Измерение диффузного отражения цветовых переходов РЗ ИП проводили на мини-рефлектометре КНЖГ с красным светодиодом (максимум излучения при 660 нм) с аналого-цифровым преобразователем и выводом значения концентрации ДМГ на табло.

Процедура тестирования № 1. Индикаторную полосу РИБ-Гидразин-Тест (ИП) погружают одним концом в испытуемый раствор на 1 с, затем помещают ИП на белую пластинку и наносят на РЗ ИП 1 каплю 1 %-ного водного раствора гидроксида натрия (pH > 11); через 1 мин сравнивают окраску РЗ ИП с цветовой шкалой компаратора "Экотест" для первого диапазона больших концентраций (см. таблицу). При отрицательном результате время экспозиции увеличивают до 10 с. Появление при этом цветового пятна указывает на концентрацию ~ 1 мг/л. Для определения меньших концентраций ДМГ применяют процедуру тестирования № 2.

Процедура тестирования № 2. 10 см³ анализируемого раствора прокачивают с помощью КУ через РЗ диаметром 6 мм индикаторной полосы РИБ-Гидразин-Тест в контрольную камеру (и обратно) в течение 5 мин. Затем на РЗ наносят одну каплю 1 %-ного водного раствора гидроксида натрия и через 1 мин сравнивают цвет со шкалой компаратора для второго диапазона концентраций ДМГ 0,01-0,5 мг/л (см. табл.). Согласно расчету [6], основанному на принципах равноконтрастной цветоизмерительной системы, максимальная погрешность для такого типа шкалы составляет ±33 %.

Рефлектометрическое определение ДМГ. Индикаторную полосу РИБ-Гидразин-Тест после контакта с анализируемым раствором по процедуре тестирования № 2 вводят в кассету фотодатчика мини-рефлектометра и измеряют коэффициенты диффузного отражения при отсутствии ДМГ (L) и его присутствии (P). Данные градуировочного графика зависимости значения L/P от концентрации (линейно-кусочного характера - таблица, последняя строка) введены в ПЗУ мини-рефлектометра и после проведения измерений считываются с цифрового табло. Диапазон определяемых концентраций ДМГ 0,01-0,5 мг/л. Относительное стандартное отклонение $s_r = 0,3$ ($n = 3, P = 0,95$).

Контрольные противотесты. Проводились контрольные противотесты на присутствие ДМГ: отрицательный (с маскированием ДМГ с помощью альдегидцеллюлозной полосы и ацетона) и положительный (с маскированием неорганических восстановителей с помощью натрия гидроксида (10%-ный водной раствор)). Если окраска появляется после маскирования ДМГ, это свидетельствует о присутствии восстановителей, не относящихся к гидразину.

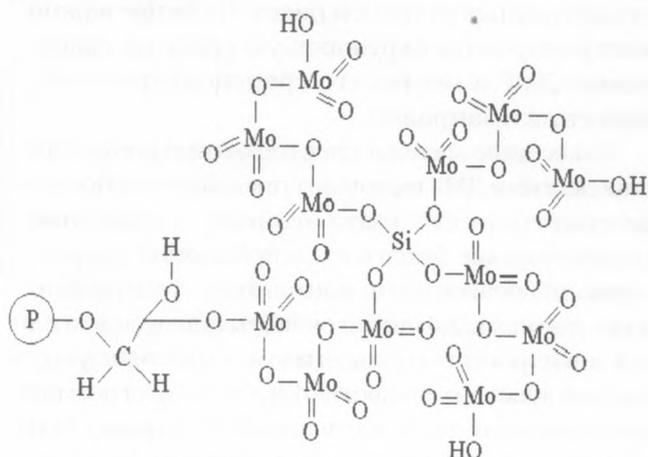
Контроль ряда проб на отсутствие ДМГ осуществлен хромато-масс-спектрометрическим методом.

Объекты тестирования. Определение ДМГ проведено в серии образцов воды и грунта, отобранных в местах падений отработанных ступеней ракет в Якутии и предоставленных Центральной геолого-аналитической лабораторией Госкомитета Республики Саха (Якутии) в 1997 г., а также образцов воды водоемов и грунтов, отобранных специальной комиссией непосредственно на месте падения фрагментов ракеты в Казахстане в 1999 г. и проанализированных в полевых условиях на месте взятия проб и в лабораторных условиях.

Результаты и обсуждение

Тестирование воды на содержание гидразина и его алкил- и арил-производных реагентным индикаторным бумажным тестом с карманным устройством для концентрирования на поверхности реагентной индикаторной бумаги (РИБ) микроколичеств этих загрязнителей представляет теоретический и практический интерес. Во-первых, обобщенный экспрессный показатель определения родственной группы высокотоксичных веществ особенно необходим в регионах с постоянным риском загрязнения. Во-вторых, тест-метод обеспечивает чувствительность на уровне долей предельнодопустимых концентраций каждо-

го из гидразинов, причём предложен такой механизм цветной реакции РИБ из иррегулярной 12-молибдосиликат-а-целлюлозы, составляющей основу РИБ.



гда обобщенный показатель, выраженный в микромолях на литр, не зависит от молекулярной массы (M) гидразина.

Это первый пример РИБ с ковалентно иммобилизованным неорганическим хромофором, позволяющим достигать высокой степени концентрирования ДМГ на РИБ с образованием молибденовой сини. Нековалентно (адсорбционно) иммобилизованные кремнемолибденовая кислота или ее соли и продукты их реакций с ДМГ подвергаются быстрому вымыванию с бумаги, что не позволяет достигнуть высокой чувствительности тестирования.

Образцы из Якутии. ДМГ обнаружен только в гидрогеохимической пробе № КСМТ-1 с участка Таала в количестве 0,02 мг/л. Следовые количества < 0,01 мг/л - в воде № КСМТ-2. Следовые количества < 0,01 мг/кг ДМГ наблюдались в образцах почв: № КСМТ-3 - с участка Таала Жюрбинского улуса, в районах реки Мархи; № 3557, № 3692 - у оз. Кубалах; № 4719 - у истока реки Конониан; № 9228 - у истока реки Чилии; № 9388 - у реки Хайня. Не обнаружено ДМГ в пробах почв № 4655, 4691, 4742 у истока реки Икки; № 5624 и № 9038 - у реки Улэгиен; № 5788 - у оз.Сордонтнах; № 5885, 5909, 5923, 5948 - у Тр.Ботуобинской; № 9103, № 9163 - у Накына, № 9267 - у реки Хайня, № 10000 - у пос. Малыкай. Определение ДМГ можно проводить в присутствии аскорбиновой кислоты и сульфид-ионов. Так, в коре лиственницы (проба № КСМТ-4) содержался активный биологический восстановитель типа аскорбиновой кислоты около 200 мг/кг, дающий цветовой переход с РИБ-Гидразин-Тест; проба № 4766 содержала восстановитель, дающий окраску как 10 мг/л ДМГ; но в отрицательных противотестах на ДМГ (с его

маскированием) окраска не исчезала, а в положительном противотесте (с маскированием кислотных восстановителей) окраска не появлялась, что свидетельствовало об отсутствии гидразина.

В *Казахстане* непосредственно на месте падения фрагментов ракеты-носителя "ПРОТОН" и разгонного блока "Бриз" (Карагандинская обл., Каркалинский р-н, пос. Беталыс) тестирование указывало на отсутствие ДМГ как в воде озера Беталыс на разных уровнях, так и в грунте.

Индикаторная полоса РИБ-Гидразин-Тест может дать цветные реакции также с первичными алифатическими и ароматическими гидразинами, но нахождение их в упомянутых местах тестирования проблематично и они не обнаружены в пробах из Якутии хромато-масс-спектрометрическим методом.

Результаты тестирования были проконтролированы также пробирочным методом тестирования на ДМГ с порошком Г-1 и фотоколориметрическим методом СМ 301-02-134-90 определения ДМГ по реакции образования гидразона.

Все использованные методы давали положительный результат при добавлении ДМГ к пробам до содержания 0.02 мг/л.

Предложенные методики тестирования могут быть использованы в стационарной и передвижной лабораториях, а также при полевых ручных работах, так как тест-средства могут транспортироваться в портативной карманной упаковке.

Выводы

Предложена тестовая методика экспрессного определения 1,1-диметилгидразина (ДМГ) в природных водах и грунтах с помощью индикаторных полос РИБ-Гидразин-Тест, в основу которого положена цветная реакция 12-молибдосиликат-а-целлюлозы, устройства для концентрирования следов ДМГ на индикаторной полосе, цветового компаратора и минирефлектометра. Диапазон определяемых концентраций 0,01-500 мг/дм³. Погрешность визуального определения ±(30-40)%, относительное стандартное отклонение рефлектометрического определения 0,3 (n=3, P=0.95).

Авторы выражают признательность А.К. Буряку за проверку образцов хромато-масс-спектрометрическим методом на присутствие гидразинов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Химмотология ракетных и реактивных топлив / А.А.Братков, Е.П.Серегин, А.Ф.Горенков, А.М.Чирков, А.А.Ильинский, В.Н.Зрелов М.: Химия, 1997. 302 с.
2. Taffe P.A., Rose-Pehrsson S.I. Pat. USA 4900681. 1990. Ch. A. 1990. V. 112. 229177 s.
3. Островская В.М. Реактивные индикаторные средства (РИС) для многоэлементного тестирования воды. М.: МПО "1-ая Образцовая типография", 1992. 36 с.
4. Островская В.М. // Ж. аналит. химии. 1996. Т.51, № 9. С 987.
5. Пат. РФ 2095779 /Островская В.М. Приоритет 1994 // Бюл. № 31. 1997.
6. Островская В.М. //Ж.аналит.химии. 1999. Т.54, №11. С.1126.

* * * * *