

УДК 661.717: (544+545)

## Разработка системы экологического мониторинга токсичных азотсодержащих органических соединений в воздушной среде

Д. Г. Победимский, М. И. Евгеньев, А. Д. Кирилин, Э. М. Врублевский

*ДМИТРИЙ ГЛЕБОВИЧ ПОБЕДИМСКИЙ — доктор химических наук, профессор Московской государственной академии тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова (МИТХТ), заслуженный деятель науки РФ. Область научных интересов: физическая органическая химия, высокомолекулярные соединения, биотехнология, экология.*

*МИХАИЛ ИВАНОВИЧ ЕВГЕНЬЕВ — доктор химических наук, профессор Казанского государственного технологического университета. Область научных интересов: аналитическая химия, экология, химическая дозиметрия.*

*АЛЕКСЕЙ ДМИТРИЕВИЧ КИРИЛИН — доктор химических наук, профессор МИТХТ. Область научных интересов: химия элементоорганических соединений.*

*ЭДУАРД МИХАЙЛОВИЧ ВРУБЛЕВСКИЙ — кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник ГУП «Государственный научно-исследовательский институт органической химии и технологии». Область научных интересов: микроэлектроника, химическая сенсорика, экология.*

117571 Москва, просп. Вернадского, д. 86, МИТХТ, тел. (095)434-83-55, факс (095)434-8711, E-mail pobedim@extech.msk.su

Высокая токсичность 1,1-диметилгидразина — основного компонента жидкого ракетного топлива (гептил) и других высокотоксичных азотсодержащих органических веществ, а также отсутствие недорогих, широко доступных и чувствительных анализаторов создают острые проблемы технического и экологического характера.

В существующей концепции Договора СНВ-2 не ставится задача преодоления экологических последствий уничтожения гептила и других компонентов ракетного топлива. Между тем эта задача должна стать приоритетной для стран Европейского союза, США, России и других развитых стран, поскольку международное сообщество озабочено проблемами не только военной-технической и военно-политической безопасности, но и экологической безопасности окружающей среды. Эти проблемы неоднократно обсуждались на Конференциях ООН по окружающей среде [1].

В нынешней постановке проблема детоксикации компонентов ракетных топлив в России продолжает оставаться экологически некорректной. Необходимо обеспечить соответствующим образом экологическую безопасность, специальный мониторинг и информационное сопровождение процессов ликвидации и утилизации указанных в Договоре СНВ-2 средств, экологический аудит и экологическую экспертизу топливных баз, ракетно-космических полигонов, предприятий, предназначенных для ликвидации. В связи с этим целью наших исследований стала разработка системы экологического

мониторинга азотсодержащих органических соединений (гидразина, его производных и ароматических аминов) в воздушной среде с помощью специально созданных сенсорных элементов.

### Разработка чувствительных элементов тест-трубок и сенсоров. Аналитический контроль токсичных азотсодержащих органических веществ

Для разработки поставленной экологической задачи применительно к условиям промышленного производства и переработки токсичных продуктов за основу нами были приняты колориметрический метод обнаружения и определения веществ с использованием индикаторных трубок и электрохимический метод, реализуемый в газовых сенсорах.

При создании индикаторных трубок и хемосорбционных устройств основное внимание было уделено подбору компонентов химической системы, позволяющих регулировать селективность и чувствительность аналитических реакций, а также надежно регистрировать изменение окраски наполнителя трубок. Существенным достижением наших разработок является то, что образующиеся на селективном слое хемосорбционного пробоотборника (индивидуальный анализатор) окрашенные соединения устойчивы во времени, что важно для документирования результатов анализа. Предлагаемый способ позволяет определять количественное содержание токсичных веществ в воздухе после десорбции их с

носителя подходящим элюентом. Подбором реакций, осуществляемых в хемосорбционном селективном слое, можно получать соединения с хорошо выраженными хромофорными, флуорофорными и электрофорными свойствами, колориметрический анализ которых хорошо адаптируется с методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ).

Разработанные ранее научно-методические подходы к идентификации азотсодержащих органических соединений, в том числе аналогов 1,1-диметилгидразина, [3—8] были развиты в нашем проекте на базе новых селективных цветочных реагентов, а также новых более чувствительных элементов газовых сенсоров.

Получение надежных и стабильных результатов стало возможным благодаря тому, что

— для создания газовых сенсоров, индикаторных трубок и хемосорбционных устройств были использованы материалы на основе кремнийорганических соединений, которые весьма перспективны для получения защитных покрытий [9];

— сенсорные материалы совместимы с материалами, используемыми при измерении электрофизических характеристик тонких слоев;

— в датчиках для определения 1,1-диметилгидразина и других азотсодержащих органических соединений в качестве чувствительных слоев использованы пленки электропроводящего полимера полианилина с различными модифицирующими добавками. Полианилин обладает высокой технологичностью и способен к быстрому (секунды) и обратимому взаимодействию с различными химическими соединениями. Вариация химического состава композитных полианилиновых пленок позволяет целенаправленно изменять их свойства, обеспечивая чувствительность, обратимость, селективность и стабильность сенсоров [1].

В ходе наших исследований была сконструирована и изготовлена лабораторная установка для приготовления стандартных паровоздушных смесей гидразина, 1,1-диметилгидразина, фенилгидразина, анилина и хлоранилинов [10, 11]. Получены образцы кремний-азот- и кремнийкислородсодержащих соединений (по реакциям этерификации органохлорсиланов, гидросилилирования, аммонолиза органохлорсиланов и взаимодействия органических форматов с кремнийорганическими азотсодержащими соединениями) для создания сенсорных материалов и композиционных селективных слоев индикаторных трубок [1, 9]. Изготовлены пробные образцы электродной части чувствительного элемента сенсоров по технологиям микроэлектроники. Лучшие результаты показали пленки полианилина, допированные анионными галогенидными комплексами никеля. Они обеспечивают чувствительный обратимый отклик на гидразин и 1,1-диметилгидразин. Так, увеличение сопротивления пленки при контакте с 0,01% (10 ppm) парами 1,1-диметилгидразина составляло 30% (7,8 кОм против исходного значения 5,5 кОм). Стационарное значение сопротивления пленки с момента контакта с парами диметилгидразина устанавливалось за 60 с, причем основной скачок сопротивления (~80%) наблюдался после первых 15 с. На сенсорные характеристики пленки и их стабильность в ходе эксплуатации сенсора влияют режим электрохимического нанесения пленки и конечное значение потенциала, при котором пленка выдер-

живается после синтеза для стабилизации ее редокс-состояния [1, 12].

В качестве реагентов были использованы различные замещенные динитробенз-2,1,3-оксадиазола, которые наносили на пористый носитель индикаторных систем.

**Новые сенсорные материалы и носители.** В качестве сенсорных материалов были испытаны тетраэтоксисилан и  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилан. Лучшим в качестве сенсорного материала оказался тетраэтоксисилан. Использование высокочистого тетраэтоксисилана позволило создать сенсоры с высокой воспроизводимостью отклика.

Существенным недостатком датчиков на основе полианилина является малая стабильность их характеристик во времени. Нами разработан новый материал для сенсоров, представляющий собой композит аморфного диоксида кремния и полианилина, модифицированного гетерополиисоединениями. Технология изготовления этого композита основана на электрополимеризации полианилина в порах предварительно нанесенной на подложку пленки диоксида кремния. Пленку диоксида кремния из тетраэтоксисилана, совмещенного с гетерополиисоединениями, получали по специально разработанной методике. Была опробована и другая последовательность нанесения чувствительных слоев в композите полианилин— $\text{SiO}_2$ : сначала на подложку нанесли равномерный слой полианилина, а сверху — защитный слой диоксида кремния.

**Повышение чувствительности селективного слоя индикаторных трубок.** Для приготовления индикаторного слоя были использованы кремнийазот-, кремнийкислород- и кремнийхлорсодержащие органические соединения: диметилдихлорсилан, триметилхлорсилан, тетраэтоксисилан, метилтриметоксисилан, гексаметилдисилазан, диметиламинотриметилсилан и  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилан. Вещество наносили на пористый носитель (силикагель), затем носитель пропитывали ацетонитрильным раствором 4-хлор-5,7-динитробензофуразана. Индикаторные трубки с таким слоем были испытаны для определения в воздухе анилина и 1,1-диметилгидразина.

Результаты испытаний оказались неожиданными [2, 13]. Выяснилось, что модификация силикагеля гидрофобными кремнийорганическими веществами приводит к значительному снижению хемосорбции токсикантов, что, по-видимому, связано с уменьшением активной поверхности силикагеля. Кроме того, происходит частичная потеря анилина и 1,1-диметилгидразина, на что указывает несоответствие их количеств в сосуде Рихтера и индикаторной трубке.

Обнаружено, что силикагель, содержащий кремнийорганические вещества, затрудняет визуальное колориметрическое определение токсикантов — зона индикации размывается, окраска становится неконтрастной. В тех случаях, когда для модифицирования силикагеля применяли гексаметилдисилазан и  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилан, окраска в зоне индикации вообще не наблюдалась. Особенно неожиданными оказались результаты для тетраэтоксисилана, поскольку при обработке силикагеля имеющиеся на его поверхности ОН-группы должны были бы, на наш взгляд, стать более упорядоченными за счет дополнительного образования Si—O—Si-связи.

Таблица 1

Степень извлечения веществ, определяемых индикаторными трубками, в зависимости от скорости аспирации

Вещество	Масса вещества, мкг	Скорость аспирации, л/мин	Извлечение вещества, %
Анилин	1	0,2	94 ± 3
	2	0,4	99 ± 3
	3	0,6	97 ± 3
	5	1,0	97 ± 3
4-Хлоранилин	5 ( $d = 2,5$ мм, $h = 2$ см)*	1,0	91 ± 3
	5 ( $d = 2,2$ мм, $h = 2$ см)	1,0	46 ± 3
	5 ( $d = 2,5$ мм, $h = 1$ см)	1,0	90 ± 3
2,5-Дихлоранилин	1	0,2	68 ± 2
	2	0,4	79 ± 3
	3	0,6	88 ± 3
	4	0,8	90 ± 3
	5	1,0	91 ± 3
	6	1,2	91 ± 3
Дифениламин	2	0,4	73 ± 2
	3	0,6	64 ± 2
	4	0,8	55 ± 2
	5	1,0	51 ± 2
	6	1,2	50 ± 2
N,N-Диметиланилин	2,5	0,5	72 ± 3
	5	1,0	67 ± 2
1,1-Диметилгидразин	1,5	0,3	77 ± 3
	3	0,6	87 ± 2
	5	1,0	90 ± 3
	6	1,2	91 ± 3
Гидразин	1	0,2	77 ± 2
	2	0,4	86 ± 3
	4	0,8	93 ± 3
	6	1,2	92 ± 3

\*  $d$  — внутренний диаметр индикаторной трубки,  $h$  — толщина индикаторного слоя.

Вместе с тем, результаты проведенных экспериментов не исключают возможности дальнейшего исследования других кремнийорганических соединений.

На данном этапе нами разработаны и сконструированы лабораторные образцы хемосорбционных детекторных трубок без предварительной пропитки адсорбента кремнийорганическими соединениями [14—18].

Природа и структура пористого носителя, длина слоя в трубке и диаметр трубки оказывают существенное влияние на скорость реакции и полноту ее протекания на селективном слое. Испытаны носители различной природы (оксид алюминия, стекло, цеолиты, силикагель и др.). Лучшие результаты получены для силикагеля с толщиной слоя 10—20 мм и диаметром (внутренний) тест-трубок 2,5 мм. Изменение этих параметров вызывает размывание окрашенной зоны или резкое возрастание сопротивления массопереносу. Силикагель пропитывали ацетонитрильными растворами 4-хлор-5,7-динитробензофуразана и 7-хлор-4,6-динитробензофуросана. Испытания приготовленных индикаторных

трубок показали, что при скоростях аспирации 0,4—1,5 л/мин (в зависимости от определяемого вещества) достигается оптимальное сочетание высокой скорости реакции и степени извлечения вещества, при этом предотвращается возможный проскок анализируемого вещества через селективный слой (табл. 1). Максимальная погрешность определения содержания веществ на уровне их ПДК для воздуха рабочей зоны не превышает 15% и укладывается в пределы допустимых отклонений результатов анализа. Лучшие результаты получены при определении анилина (степень извлечения вещества 99% при скорости аспирации 0,4 л/мин). Заметное влияние скорости аспирации на степень извлечения проявляется во всех случаях, за исключением дифениламина.

Изучены также метрологические характеристики лабораторных образцов индикаторных трубок с пористыми носителями различного состава. Выполнена метрологическая оценка (табл. 2) результатов определения анилина, о-хлоранилина и 1,1-диметилгидразина коло-

Таблица 2

Результаты метрологической оценки результатов определения аминов в воздухе тест-трубками и методом ВЭЖХ ( $n = 5, p = 0,95$ )

Амин	Концентрация введенного амина, мг/м <sup>3</sup>	Измеренная концентрация амина, мг/м <sup>3</sup>	
		колориметрический метод $x \pm \Delta x$	ВЭЖХ $x \pm \Delta x$
Анилин	0,100	0,11 ± 0,02	0,118 ± 0,01
	1,00	1,12 ± 0,15	1,06 ± 0,08
	2,00	2,1 ± 0,2	1,97 ± 0,16
o-Хлоранилин	0,100	0,095 ± 0,02	0,106 ± 0,007
	1,00	1,10 ± 0,15	0,95 ± 0,07
	2,00	1,90 ± 0,24	2,10 ± 0,17
1,1-Диметилгидразин	0,100	0,12 ± 0,02	0,095 ± 0,006
	1,00	0,95 ± 0,15	1,07 ± 0,07
	2,00	2,1 ± 0,32	2,12 ± 0,18

риметрическим методом (визуальное детектирование) и методом обращенно-фазной ВЭЖХ с диодно-матричным и флуоресцентным детекторами с использованием химической станции обработки результатов — хроматографической системы HP 1100. При визуальном детектировании относительная погрешность определения составляет менее 15%, что укладывается в требования стандартов. При ВЭЖХ-определении относительная погрешность снижается до 6—7%.

Пределы обнаружения без концентрирования определяемых веществ (испарение растворителя после десорбции вещества с силикагеля) составляют (в мг/м<sup>3</sup>): анилин — 0,02, 4-хлоранилин — 0,02, 2,5-дихлоранилин — 0,05, N,N-диметиланилин — 0,05, дифениламин — 0,25, 1,1-диметилгидразин — 0,1, гидразин — 0,05.

Концентрирование определяемых веществ в элюате приводит к снижению пределов обнаружения в 10—20 раз (до 0,001 мг/м<sup>3</sup>).

В хроматографических исследованиях были установлены следующие закономерности [19]. Дихлорзамещенные ариламины элюируются раньше, чем производные хлорзамещенного или незамещенного анилина. Такое поведение не коррелирует с гидрофобностью этих соединений. Порядок элюирования определяется NH-кислотностью разделяемых веществ и степенью замещения их нуклеофильной группы. Например, компоненты смеси, содержащей производные анилина, дихлор- и хлоранилинов, алкиламинов и аммиака, элюируются в следующем порядке: 2,5-дихлоранилин, 2-хлоранилин, анилин, аммиак, диметиламин.

Очень высокую чувствительность по отношению к ариламинам и производным гидразина показал метод ВЭЖХ с диодно-матричным детектором. Так, при отборе вещества методом инъекции предел обнаружения гидразина равен 3 нг/мл, а 2,5-дихлоранилина — 48 нг/мл (64 и 960 пг соответственно). В случае пробоотбора тест-трубками с последующей десорбцией и определением ариламинов и гидразинов указанным методом предел обнаружения составляет 0,001—0,005 мг/м<sup>3</sup>.

Исследование стабильности селективных слоев на основе силикагеля с иммобилизованными реагентами при различных условиях хранения (испытания как тест-трубок, так и сенсорных элементов с хроматографиче-

ским окончанием) показало, что эффективность селективных слоев при хранении на воздухе понижается из-за гидролитических превращений реагентов, а при хранении в герметичном боксе гарантирована стабильность свойств в течение трех месяцев. Слои на основе 4-хлор-4,6-динитробензофуразана сохраняют свои свойства в течение 6—9 месяцев (испытания на примере 1,1-диметилгидразина и анилина). Селективные слои на основе 4-хлор-5,7-динитробензофуразана и 7-хлор-4,6-динитрофуросана при хранении индикаторных трубок в герметичном боксе не меняют свои свойства в течение 12 месяцев. Методом обращенно-фазной ВЭЖХ установлено, что окрашенные зоны индикаторных трубок в случае детектирования анилина и хлоранилинов, не изменяются в течение 9 месяцев. В условиях доступа влаги метрологические характеристики индикаторных трубок ухудшаются.

Исследование химической стабильности ряда аминосоединений на стадии концентрирования сорбата показало, что процедура анализа не оказывает значительного влияния на результаты определений (табл. 3).

Модельные испытания с использованием индикаторных трубок и последующим хроматографическим окончанием аналитического контроля показали возможность надежного определения токсичных аминов и гидразинов в воздухе производственных помещений в присутствии ряда примесей (пары воды, бензол, толуол, аммиак и других в концентрациях, не превышающих нормируемые значения). Определяемые концентрации токсичных ариламинов и гидразинов составляли  $\geq 0,002$  мг/м<sup>3</sup> и выше, что значительно ниже нормируемых показателей.

На основании проведенного расчета и разработанных электронных схем обработки сигналов нами изготовлен модельный образец измерительного устройства и проведены его комплексные испытания [2,13,20]. Данная модель представляет собой портативный прибор (размеры 125×175×60 мм<sup>3</sup>, масса 700 г) с питанием от встроенной аккумуляторной батареи, предназначенный для проведения испытаний газовых сенсоров в условиях производственных помещений.

Созданные в результате проведения комплекса работ газовые сенсоры, детекторные трубки и хемосорбционные устройства прошли испытания в условиях сред

Таблица 3

**Результаты определения ариламинов и гидразина в воздухе с помощью индикаторных трубок с хроматографическим окончанием.**

Объем аспирированного воздуха 10 л, скорость аспирации 1 л/мин, коэффициент концентрирования (отгонка растворителя) 10

Определяемое вещество	Предел обнаружения, мг/м <sup>3</sup>	
	колориметрический метод	обращенно-фазная ВЭЖХ
Анилин	0,05	0,002
4-Хлоранилин	0,07	0,002
2,4-Дихлоранилин	0,1	0,002
N,N-Диметиланилин	0,2	0,01
Дифениламин	0,1	0,01
1,1-Диметилгидразин	0,05	0,005
Гидразин	0,02	0,001

Таблица 4

**Результаты определения содержания азотсодержащих органических веществ тест-трубками с хроматографическим окончанием в производственном и лабораторном помещениях.**

Скорость аспирации 1 л/мин, продолжительность аспирации 20 мин

Вещество	Время отбора пробы, ч	Найдено вещества, мг/м <sup>3</sup>
Анилин	10	0,08
	12	0,09
	15	0,06
Гидразин	9	< 0,01
	11	0,07
	15	0,09
N,N-Диметиланилин	10	0,01
	12	0,09
	16	0,11
1,1-Диметилгидразин	8	< 0,01
	10	0,04
	15	0,07

промышленных помещений АО Химпрома, что позволило разработать методики, метрологические сертификаты на чувствительные элементы и систему экологического мониторинга азотсодержащих органических соединений.

Анализ ранее созданной базы данных по составу паровоздушных сред производственных помещений АО ХИМПРОМ показал, что основными загрязнителями воздуха по числу превышений ПДК являются анилин, *p*-фенетидин и гидразингидрат. В табл. 4 представлены результаты аналитического контроля некоторых азотсодержащих органических соединений в лабораторном и производственном помещениях с помощью разработанной нами системы экологического мониторинга. Проведенные исследования подтвердили эффективность датчиков-сенсоров для определения анилина и гидразингидрата. Созданный макетный образец прибора позволяет избирательно определять азотсодержащие

органические соединения (гидразин и его производные) в интервале концентраций от 0,1 до 10 мг/м<sup>3</sup>.

**Заключение**

Итогом настоящей работы стало создание методологического программно-ориентированного комплекса, включающего тест-системы, химические сенсоры, модифицированный аналитический прибор, метрологические аттестаты и акты комплексных испытаний воздушных сред, пакет технической документации, обеспечивающий системный анализ и экологический мониторинг азотсодержащих органических соединений (гидразин, его производные и некоторые ароматические амины).

\*\*\*

Работа выполнена при финансовой поддержке МНТЦ (проект № 498/97).

ЛИТЕРАТУРА

1. Доклады ООН Ecology Conference, 22.04.1997 (DC/2581), 26.06.2000 (ECOSOC/5925), 26.04.2000 (ENV/DEV/543).
2. Там же, 22.05.1998 (ECO/4 SOC/4452), 12.07.2000 (ECOSOC/5904), 01.1998 (ENV/DEV/356).
3. *Евгеньев М.И., Гармонов С.Ю., Евгеньева И.И. и др.* Тез. докл. XVI Менделеевского съезда, Санкт-Петербург, 22—30 мая 1998, т. 3, с. 90.
4. *Евгеньев М.И., Гармонов С.Ю., Евгеньева И.И. и др.* Ж. аналит. химии, 1998, т. 53, № 2, с. 175—186.
5. *Евгеньев М.И., Гармонов С.Ю., Евгеньева И.И. и др.* Там же, 1998, т. 53, № 3, с. 272—277.
6. *Евгеньев М.И., Евгеньева И.И., Горюнова С.М. и др.* Там же, 1998, т. 53, № 4, с. 432—437.
7. *Евгеньев М.И., Евгеньева И.И., Горюнова С.М. и др.* Там же, 1998, т. 53, № 5, с. 546—550.
8. *Evgenyev M.I., Evgenyeva I.I., Goryunova S.M. et al.* Russ. Zh. Analyt. Khimii, 1998, v. 53, № 6, p. 571—574.
9. *Кирилин А.Д., Докучаев А.А., Сокова Н.Б. и др.* Ж. общей химии, 2000, т. 70, с. 51—60.
10. *Евгеньев М.И., Гармонов С.Ю., Евгеньева И.И. и др.* Тез. докл. V Межд. конф. Научно-технологии, Ярославль, 1998, т. 1, с. 215—216.
11. *Evgenyev M.I., Garmonov S.Yu., Evgenyeva I.I. et al.* III Russian conf. «Ecoanalytica-98». Krasnodar, 20—25 Sept., 1998, p. 240—241.
12. Proceedings of Work-symposium «Monitoring of Nitrogen Originals-I», MIFCT-CRIOCT, 23 November, Moscow, 1998, 59 p.
13. Proceedings of Work-symposium «Monitoring of Nitrogen Originals-II», MIFCT-KSTU, 25 November, Kazan, 1999, 75 p.
14. *Евгеньев М.И., Гармонов С.Ю., Мухамадиева Р.М.* Изв. высших учеб. заведений. Химия и хим. технология, 1999, т. 42, № 1, с. 51—56.
15. *Евгеньев М.И., Евгеньева И.И., Шулаева И.В.* Тез. докл. XIX Всеросс. Чугаевского совещания по химии компл. соединений. Иваново, 21—25 июня 1999, с. 271.
16. *Евгеньев М.И., Гармонов С.Ю., Шакирова Л.Ш. и др.* Химико-фармацевт. ж., 1999, т. 33, № 5, с. 50—54.
17. *Евгеньев М.И., Гармонов С.Ю., Погорельцев В.И. и др.* Ж. аналит. химии, 1999, т. 54, № 5, с. 618.
18. *Евгеньев М.И., Евгеньева И.И., Левинсон Ф.С. и др.* Тез. докл. Поволжской конф. Физико-хим. методы в координационной и аналитической химии, 1999, Казань, КГУ, с. 99—100.
19. *Евгеньев М.И., Евгеньева И.И., Гармонов С.Ю. и др.* Заводская лабор., 2000, т. 66, № 7, с. 14—17.
20. *Vrublewsky E.M., Turigin V.V., Chernyshov I.V. et al.* ISTC/NATO Advanced Research Workshop. Environmental Aspects of Converting CW Facilities to Peaceful Purposes and Derivative Technologies in Modeling, Medicine and Monitoring, 7—10 March, 1999, Shpits, Switzerland.
21. *Sevastyanov E.C., Pobedimsky D.G.* Intern. Workshop (Sponsor by ISTC) Doing Business in Russia. Technology Transfer and New Opportunities for International Cooperation, 18—21 August, 1999. TsAGI, Zhukovsky, Moscow Region, Russia. Proceedings, p. 10—11.