

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

На правах рукописи



ХМЕЛЕВА МАРИНА ВАСИЛЬЕВНА

**ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ХИМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ
НЕСИММЕТРИЧНОГО ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА В ИНЕРТНОЙ
СРЕДЕ, В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОРОДА, ВОДЫ, АТМОСФЕРНОГО
ВОЗДУХА И ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РАЗРЯДА**

Специальность 03.02.08 - экология
(химические науки)

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук,
профессор Зорин А.Д.

Нижегород - 2015

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	4
Глава 1. Литературный обзор	9
1.1. Физико-химические свойства несимметричного диметилгидразина	9
1.1.1. Физические свойства НДМГ	9
1.1.2. Химические свойства НДМГ	12
1.2. Физико-химические свойства примесей НДМГ	19
1.2.1. Физические свойства примесей	19
1.2.2. Химические свойства примесей	21
1.3. Токсические свойства НДМГ и примесей	23
1.4. Методы получения НДМГ и его производных	27
1.4.1. Получение НДМГ из хлораминов	28
1.4.2. Получение НДМГ восстановлением нитрозаминов	28
1.4.3. Получение НДМГ восстановлением соединений со связью азот-азот	30
1.4.4. Методы синтеза основных примесных компонентов в НДМГ	30
1.5. Определение НДМГ и его примесей в атмосферном воздухе	32
1.5.1. Определение НДМГ в атмосферном воздухе	32
1.5.2. Определение примесей НДМГ в объектах окружающей природной среды	38
Глава 2. Получение чистого образца НДМГ, синтез его дочерних компонентов. Методики эксперимента	43
2.1. Хромато-масс-спектрометрический анализ НДМГ	44
2.2. Синтез ДМА, НДМА, ДММГ и ТМТ	46
2.3. Методика количественного определения примесей в НДМГ газохроматографическим методом	50
2.4. Очистка технического НДМГ методом релеевской дистилляции	55
2.4.1. Аппаратура и техника эксперимента	56
2.4.2. Определение коэффициентов разделения примесей	60

2.4.3. Результаты газохроматографического анализа технического и очищенного образца НДМГ	62
2.5. Газохроматографическое определение ДМА, НДМГ и НДМА в атмосферном воздухе и воздухе рабочей зоны	65
Глава 3. Определение устойчивости НДМГ в атмосферном воздухе	81
3.1. Аппаратура и методика эксперимента	81
3.2. Изучение влияния компонентов воздуха на устойчивость НДМГ	84
Глава 4. Исследование возможности применения электрического разряда для уничтожения паров НДМГ в воздухе рабочей зоны и вентиляционных выбросах	90
4.1. Методика и аппаратура исследования	91
4.2. Обсуждение результатов и их возможное использование	93
Заключение	100
Выводы по работе	101
Литература	103
Список используемых сокращений	117
Приложение 1. Хроматограммы и масс-спектры синтезированных образцов	118
Приложение 2. Методика количественного определения диметилметиленгидразина, нитрозодиметиламина, диметиламина, тетераметилтетразена в несимметричном диметилгидразине газохроматографическим методом	122
Приложение 3. Методика определения несимметричного диметилгидразина, нитрозодиметиламина и диметиламина в атмосферном воздухе, воздухе рабочей зоны и вентиляционных выбросах газохроматографическим методом	134

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы.

Несимметричный диметилгидразин (1,1-диметилгидразин, гептил, НДМГ) широко используется в качестве эффективного высокоэнергетического ракетного топлива, а так же в синтезе полимеров и пластмасс, медицинских препаратов, регуляторов роста растений, ингибиторов коррозии и т.д. В тоже время он является токсичным веществом 1 класса опасности [1].

Особенность применения этого продукта в качестве компонента ракетного топлива в возможности загрязнения объектов окружающей природной среды и наземной космической инфраструктуры в результате плановой деятельности ракетно-космического комплекса.

Такие загрязнения возникают при заправке ракетоносителей и железнодорожных цистерн, используемых для транспортировки гептила, при падении отделяемых частей ракетоносителей, при уничтожении промстоков, образующихся при отмывке складского оборудования и утилизации межконтинентальных баллистических ракет.

В результате аварийных случаев происходит загрязнение атмосферного воздуха, грунта, могут образовываться водные растворы, содержащие НДМГ и продукты его трансформации.

Токсичность некоторых дочерних продуктов не ниже, чем у НДМГ [2], для ряда из них отсутствуют санитарно-гигиенические нормативы. Многие продукты трансформации, на данный момент, не идентифицированы [3].

В связи с таким положением анализ НДМГ и продуктов его трансформации в объектах окружающей природной среды (ОПС) является важной задачей. Но для того, чтобы проводить достоверный анализ НДМГ необходимо знать механизм превращения НДМГ в объектах ОПС. А сведения, имеющиеся в доступной литературе, достаточно скудны.

Изучение процессов превращения НДМГ в ОПС, в частности в атмосферном воздухе, позволит провести идентификацию продуктов

трансформации НДМГ и разработать селективные методы их определения в воздухе. Кроме того это позволит предложить эффективные методы очистки атмосферного воздуха и воздуха рабочей зоны от остатков НДМГ. Что позволит улучшить экологическую обстановку на предприятиях, имеющих дело с данным ракетным топливом.

Цель работы состояла в определении состава продуктов превращения НДМГ при взаимодействии с компонентами атмосферного воздуха, в разработке высокочувствительного газохроматографического определения НДМГ и продуктов его превращения в атмосферном воздухе, изучении влияния электрического разряда на НДМГ и продукты его трансформации.

Достижение поставленной цели предусматривало решение следующих **задач**:

- Очистка технического НДМГ и получение образца чистого по изучаемым примесям;
- Выбор эффективного метода очистки, позволяющего в лабораторных условиях получить чистый образец;
- Наладить качественный и количественный анализ НДМГ для контроля процесса очистки и других исследований с применением хроматографического и хромато-масс-спектрометрического методов анализа;
- Изучение устойчивости НДМГ в инертной среде и при взаимодействии его с компонентами атмосферного воздуха (кислородом, влагой);
- Разработка и апробация методики газохроматографического определения НДМГ, НДМА, ДМА – основных продуктов его трансформации, в атмосферном воздухе;
- Изучение воздействия электрического разряда на НДМГ для его разложения и уничтожения в паровой фазе с целью оценки возможности очистки газовых выбросов, загрязненных НДМГ и продуктами его трансформации.

Научная новизна.

-Впервые применена релеевская дистилляция для очистки НДМГ от примесей, определены коэффициенты разделения для НДМГ и основных

продуктов его трансформации;

- Впервые показано, что технический образец НДМГ загрязнен рядом высококипящих примесей на уровне микропримесей;

- Разработана газохроматографическая методика анализа НДМГ на содержание ДМА, ДММГ, НДМА и ТМТ;

- Разработан метод газохроматографического анализа НДМГ, НДМА и ДМА в атмосферном воздухе;

- С использованием хромато-масс-спектрометрического метода анализа изучен состав продуктов превращения НДМГ в инертной среде, в присутствии кислорода, воды, при взаимодействии с атмосферным воздухом.

-Впервые изучено влияние электрического разряда на процесс окисления НДМГ компонентами атмосферного воздуха.

Практическая значимость.

- Разработан газохроматографический метод анализа НДМГ на содержание ДМА, ДММГ, НДМГ и ТМТ.

- Разработан способ газохроматографического определения из одной пробы воздуха НДМГ, ДМА и НДМА методом газовой хроматографии на уровне ниже предельно допустимых концентраций (ПДК).

- Результаты работы длительное время используются при проведении рабочего мониторинга окружающей природной среды на «Объекте ликвидации и разборки межконтинентальных баллистических ракет» в Суроватихе.

- Проведена идентификация продуктов трансформации НДМГ при взаимодействии его с некоторыми компонентами атмосферного воздуха. Показано, что на устойчивость НДМГ в воздухе влияют пары воды, кислород.

- Впервые изучено влияние электрического разряда на процесс превращения НДМГ в атмосферном воздухе.

Обоснованность и достоверность результатов.

Достоверность экспериментальных данных обеспечивалась применением современного импортного оборудования, хорошей воспроизводимостью

результатов, а также сравнением результатов, полученными независимыми методами.

Основные положения, выносимые на защиту:

- Результаты очистки образца технического НДМГ от примесей методом релеевской дистилляции;
- Результаты изучения продуктов трансформации НДМГ на модельных смесях на основе гелия в присутствии кислорода, паров воды и в атмосферном воздухе;
- Методика газохроматографического определения НДМГ, НДМА и ДМА в атмосферном воздухе и воздухе рабочей зоны;
- Результаты изучения влияния электрического разряда на процесс разложения НДМГ в атмосферном воздухе.

Апробация работы. Результаты исследований докладывались на II Международном форуме «Аналитика и Аналитики» (2008, г. Воронеж), IV региональной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной аналитической химии» (2008, г. Пермь), 13-ой конференции молодых ученых-химиков (2010, г. Н.Новгород), IV Международной конференции «Экстракция органических соединений ЭОС-2010» (2010, г. Воронеж), Всероссийской научно-практической конференции «Хроматография – народному хозяйству» (2010, г. Дзержинск), 14-ой конференции молодых ученых-химиков Нижегородской области (2011, г. Н.Новгород), 5-ой Всероссийской научно-практической конференции «Экологические проблемы промышленных городов» (2011, г. Саратов), 15-ой конференции молодых ученых-химиков Нижегородской области (2012, г. Н.Новгород), 6-ой Всероссийской научно-практической конференции «Экологические проблемы промышленных городов» (2013, г. Саратов), 16-ой конференции молодых ученых-химиков Нижегородской области (2013, г. Н. Новгород), VIII Международной научно-технической конференции «Современные проблемы экологии» (2013, г. Тула).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 20 работ, из них 4 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК.

Личный вклад автора. Автор принимала непосредственное участие в постановке цели и задач исследования, проведении научных экспериментов, их обсуждении и интерпретации полученных результатов, формулировке выводов, подготовке основных публикаций.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, 3 глав экспериментальной части, общих выводов, списка цитируемой литературы и приложений. Материал диссертации изложен на 146 страницах машинописного текста, содержит 23 рисунка и 25 таблиц, в списке цитируемой литературы 128 наименований.

Благодарности. За помощь в подготовке диссертации, за ценные консультации автор выражает благодарность научному руководителю профессору, д.х.н. **А.Д. Зорину**, зав. лабораторией "Прикладная химия и экология" НИИ химии НННГУ им. Н.И. Лобачевского, к.х.н. **В.Ф. Занозиной**, за помощь в подготовке экспериментов и в обработке данных к.х.н. **В.И. Фаерману**.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Физико-химические свойства несимметричного диметилгидразина

1.1.1. Физические свойства НДМГ

Несимметричный диметилгидразин (НДМГ) является представителем замещенных гидразинов, свойства которых зависят от числа, положения и природы заместителей аминогруппы NH_2 .

Внутреннее вращение молекулы НДМГ несколько заторможено из-за присутствия метильных групп. Предполагается, что НДМГ может иметь четыре поворотных изомера. Структура молекулы НДМГ представлена на рисунке 1.1. [4].

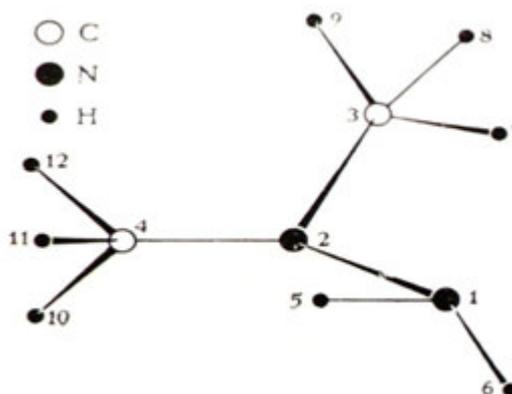


Рисунок 1.1. – Структурная формула молекулы несимметричного диметилгидразина

Присутствие неподеленных электронов у атома азота делает молекулу НДМГ высокореакционной и малостабильной при взаимодействии с веществами противоположной химической природы. На ее образование затрачивается значительное количество энергии (около 787 кДж/кг). Полная энергия молекулы НДМГ составляет - 114790 кДж/моль [4].

Основные физические свойства НДМГ приведены в таблице 1.1. [4-6, 11].

Таблица 1.1. – Физические свойства несимметричного диметилгидразина

Показатель	Значение
Молекулярная масса	60,10
Температура кипения, °С	63
Температура кристаллизации, °С	-57
Давление пара при 25 °С, кПа	20,93
Плотность при 25 °С, г/см ³	0,784
Вязкость при 25 °С, мПа*с	0,51
Поверхностное натяжение, мН/м	28 (25°С)
Энтальпия образования при 25 °С кДж/моль	50,3
Теплота горения при 25 °С, кДж/моль	1977,4
Теплоемкость при 25 °С, Дж/(моль*К)	164,0
Температура вспышки, °С	1
Температура самовоспламенения, °С	250
Температура разложения в инертной среде, °С	307 – 327
Критическое давление, кПа	5,35
Диэлектрическая проницаемость при 25 °С	3,5
Коэффициент рефракции при 25°С	14050

Плотность НДМГ зависит от температуры и давления [4,6]. При повышении температуры на 20 К плотность снижается на ~ 20 единиц. [4,6,7,9,10]. Зависимость давления насыщенных паров НДМГ от температуры носит экспоненциальный характер [6,7,9, 12-14].

Вязкость НДМГ зависит от температуры. Зависимость носит логарифмический характер; при понижении температуры вязкость значительно увеличивается [4, 15,16].

Теплоемкость НДМГ увеличивается с температурой. Эта зависимость практически линейна. С увеличением давления при постоянной температуре теплоемкость уменьшается. [4,6,7,9,15,16].

Теплопроводность НДМГ существенно уменьшается с увеличением температуры. С увеличением давления теплопроводность возрастает [6,7,9,11,14].

Поверхностное натяжение НДМГ линейно зависит от температуры. С возрастанием температуры поверхностное натяжение снижается. [6,7,9].

Растворимость азота и гелия в НДМГ подчиняется закону Генри:

$$C = a \cdot p \quad (1.1.)$$

Где C – растворимость, кг/кг; a – параметр, кг/(кг·МПа);

p – парциальное давление газа, МПа.

Параметр a зависит от температуры [4].

Теплота растворения НДМГ с увеличением избытка воды постепенно уменьшается [7].

Термохимические характеристики НДМГ приведены в таблице 1.2. НДМГ как и все гомологи гидразина имеет отрицательную теплоту образования [6,7,9,14,17-21].

Таблица 1.2. – Термохимические характеристики НДМГ

Теплота, кДж/кг	Значение
Образование при 0,1 МПа и 298 К в жидкой фазе	-787,03
Плавления	167,71
Испарения при 0,1 МПа и 298 К	582,68

Энергия разрыва связей в НДМГ была определена методами электронного удара, фотоионизации, расчетным и кинетическим (таб. 1.3.). Кроме этого был определен потенциал ионизации НДМГ (табл. 1.4.) методами спектроскопии, в том числе фотоэлектронной, фотоионизации и электронного удара [22].

Таблица 1.3. – Энергии разрыва связей в молекуле НДМГ [4].

	Энергия		Реакция
	кДж/кг	кДж/моль	
НДМГ	3203,8	192,6	$(CH_3)_2NNH_2 \rightarrow (CH_3)_2\overset{\bullet}{N}\overset{\bullet}{N}H + H\bullet$
	5460,4	328,2	
	1998,9	120,1	$(CH_3)_2NNH_2 \rightarrow CH_3\overset{\bullet}{N} + \overset{\bullet}{N}H_2$
	2507,3	150,7	
	2089,4	125,6	
	3621,7	217,7	
	2925,2	175,8	
	3559,0	213,9	$(CH_3)_2NNH_2 \rightarrow CH_3\overset{\bullet}{N}NH_2 + \overset{\bullet}{C}H_3$
	7382,7	443,7	
	5293,3	318,1	

Таблица 1.4. - Потенциалы образования НДМГ [4]

Потенциал	
эВ	кДж
7,67±0,02	738,2 – 742,1
8,28±0,05	794,2 – 803,8

В системе вода – НДМГ в интервале температур 208-273 К образуется аддукт 1:1 с температурой плавления 242,5 К и эвтектика (12,5 мол. % H₂O).

Область с концентрацией НДМГ в водном растворе 20-40 мол.% является метастабильной. Смеси НДМГ-вода, лежащие внутри этого диапазона, способны к глубокому переохлаждению. При более низких температурах происходит остекловывание данной смеси [13].

1.1.2. Химические свойства НДМГ

По химической природе НДМГ сильный восстановитель, при окислении которого выделяется большое количество тепловой энергии и образуется целый ряд веществ.

Химические свойства НДМГ обусловлены наличием у обоих атомов азота двух неспаренных электронов, которые делают его весьма реакционноспособным соединением, легко вступающим во взаимодействие с реагентами самой различной природы и характеризующихся многообразием химических превращений. Это вызвано тем, что оба атома азота легко доступны для атаки реагентов, при этом НДМГ ведет себя как бифункциональное соединение. Каждый из двух азотсодержащих фрагментов – $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ - и $-\text{NH}_2$ может реагировать отдельно или совместно, последовательно или параллельно. В связи с этим НДМГ проявляет себя как энергичный восстановитель, который обладает основными свойствами. Значения его константы основности ($\text{pK}_\text{в}$) при температурах 10°C, 25°C и 40°C составляет 7,34; 7,12 и 6,95 соответственно [23]. Как основание он может взаимодействовать с амфотерными металлами в водных растворах.

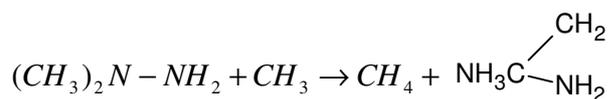
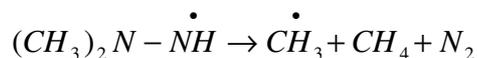
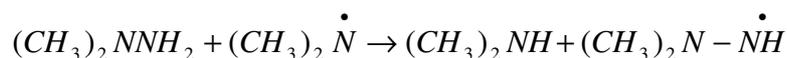
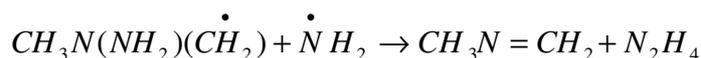
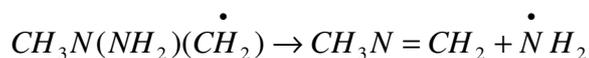
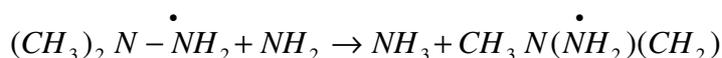
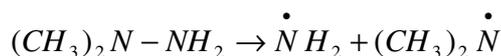
НДМГ хорошо растворяется во многих растворителях: в воде, спиртах, углеводородах, аминах, эфирах, хлороформе, четыреххлористом углероде, фреонах и многих фтор- и хлорорганических растворителях, смешивается с нефтепродуктами. НДМГ способен растворять некоторые полимеры, резины, многие силиконы, фторуглеродные и хлоруглеродные смазки, также практически все лакокрасочные покрытия. В НДМГ растворяются многие соли металлов – железа, никеля, меди, хрома.

НДМГ легко окисляется различными окислителями: KMnO_4 , H_2O_2 , HNO_3 , O_2 , Cl_2 и др. Реакции сопровождаются выделением большого количества тепла. С воздухом НДМГ образует взрывоопасные смеси в широком диапазоне концентраций от 2 до 99 объемных % [9].

Разложение несимметричного диметилгидразина

Как уже говорилось выше, НДМГ имеет малую стабильность, последнее объясняется отрицательной энтальпией его образования. Поэтому он легко разлагается [4].

При нагревании в интервале 371-427 °С НДМГ разлагается с образованием активных свободных радикалов, которые, участвуют в промежуточных реакциях. В процессе реакции образуются: аммиак, метилметиленамин, гидразин, диметиламин, метан, азот по схеме [4, 24]:



и т. д.

Разложение сопровождается образованием смолистых веществ. В широком интервале температур от 20 до 1000 °С в результате превращения НДМГ может образоваться цианистый водород (HCN), являющийся сильным антропогенным токсикантом [24].

Продукты первичных реакций сохраняют способность к взаимодействию с теми же реагентами по тому же или по другому атому азота. При наличии у реагента двух реакционных центров создаются благоприятные условия для замыкания колец с образованием различных гетероциклических соединений [23].

Окисление несимметричного диметилгидразина

Процесс окисления НДМГ кислородом является довольно сложным. Он включает серию последовательно-параллельных реакций. Основными продуктами при этом являются диметилметиленгидразин (ДММГ), вода и азот. Окисление протекает по схеме [24-26]:



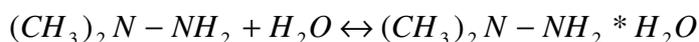
Сведения о возможности протекания реакций окисления НДМГ кислородом воздуха в литературе немногочисленны и противоречивы, а механизмы их изучены недостаточно [24-26].

В настоящее время надежно определены пять продуктов окисления НДМГ в воздухе:

Диметиламин $(CH_3)_2NH$ (ДМА), триметиламин $(CH_3)_3N$ (ТМА), диметилметиленгидразин $(CH_3)_2N-N=CH_2$ (ДММГ), нитрозодиметиламин $(CH_3)_2N-N=O$ (НДМА), тетраметилтетразен $(CH_3)_4N_4$ (ТМТ) [24-26].

Кроме того были идентифицированы следующие продукты: Диметилгидразон ацетала $(CH_3)_2N-N=CH-CH_3$, N,N- диметилтриазен $(CH_3)_2N-N=NH$, N-1,N-3-диметилтриазен $CH_3H-N-N=N-CH_3$, диметилгидразондиметиламино-ацетальдегид $(CH_3)_2N-N=CH-CH_2-N(CH_3)_2$, бис-диметилгидразонглиоксаля $(CH_3)_2N-N=CH-CH=N-N(CH_3)_2$, 3,4-диазогексатриен 1,3,5- $(CH_3)_2N-NH-CH=CH-N=N-CH=CH-NH-N(CH_3)_2$, диметилметиленттетразен $(CH_3)_2N-N=N-N=CH_2$ и др. [26].

При взаимодействии НДМГ с водой возможно образование малолетучего диметилгидразингидрата [25], способного к образованию аэрозоля:



Образующийся гидрат устойчив и не дегидратируется полностью даже при температуре кипения НДМГ (63°C) [25].

Авторами работы [3] были проведены исследования направленные на изучение трансформации несимметричного диметилгидразина в водных растворах. Для идентификации продуктов были использованы хроматографический и масс-спектрометрический методы анализа. Модельные водные растворы содержащие НДМГ хранились в течении 365 дней при комнатной температуре при доступе воздуха. [3, 23, 27].

В водных растворах помимо непрореагировавшего НДМГ был обнаружен широкий спектр продуктов трансформации, многие из которых не были идентифицированы, идентифицированные продукты представлены в таблице 1.5. [3].

Таблица 1.5. – Соединения и их концентрации в системе вода-НДМГ [3].

№	Время выхода, мин.	Название вещества	Концентрация, мг/л	ПДК, мг/л
1	3,07	Диметилгидразон ацетальдегида	27,20	Не уст.
2	3,4	Диметилгидразон ацетона	30,40	Не уст
3	4,47	Нитрозодиметиламин	3,00	0,01
4	4,66	Диметиламиноацетонитрил	2,26	Не уст
5	4,91	1-метил-1Н-пиразол	1,41	Не уст
6	5,93	N,N-диметилформамид	0,36	10,0
7	8,41	(1-метилэтиленден) гидразон ацетона	3,93	Не уст
8	8,57	1-метил-1Н-1,2,4-триазол	16,90	Не уст
9	10,19	Гуанидин	10,80	Не уст
10	11,83	Диметилтриазол	11,90	Не уст
11	12,92	Не идентифицировано	19,41	Не уст
12	14,04	Не идентифицировано	2,83	Не уст
13	14,41	Не идентифицировано	4,48	Не уст
14	17,71	Не идентифицировано	7,73	Не уст
15	18,91	Не идентифицировано	8,86	Не уст
16	19,66	Не идентифицировано	3,14	Не уст
17	20,29	Бис(диметилгидразон)этандиальдегида	107,00	Не уст

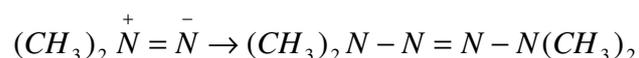
*- концентрация НДМГ в исследуемых растворах авторами работы не приводится.

Как видно из таблицы, для большинства обнаруженных соединений не установлены гигиенические нормативы.

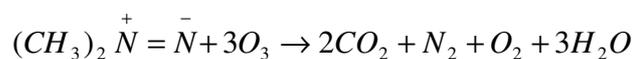
С углекислым газом воздуха НДМГ образует соли алкилгидразинкарбоновой кислоты, такие как $(\text{CH}_3)_2\text{N-NH}_2 \cdot 0.5\text{CO}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{N-NH}_2 \cdot \text{CO}_2$ и $(\text{CH}_3)_2\text{N-NH}_2 \cdot 2\text{CO}_2$, которые хорошо растворяются в воде [24].

Значительный интерес представляют данные по исследованию кинетики и механизма окисления НДМГ озонем в водной среде. [28-30]

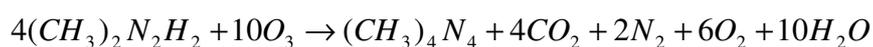
Согласно этой работе первой стадией процесса является образование диазоподобного соединения, которое путем конденсации переходит в тетраметилтетразен (ТМТ), довольно часто обнаруживаемый в объектах окружающей природной среды [28-30]:



Возможно окисление промежуточного диазоподобного соединения с образованием CO_2 и N_2 по схеме:

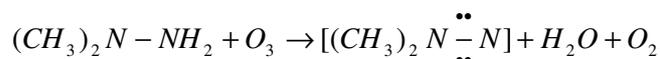


Суммарное уравнение имеет вид:



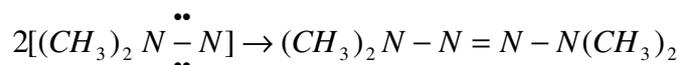
Авторы работ [28-30] предполагают, что при поступлении НДМГ в верхние слои атмосферы, его окисление возможно по вышеуказанной схеме. А ТМТ, в этом случае, будет служить маркером химического загрязнения окружающей природной среды.

Так же одним из возможных путей окисления НДМГ озонем является образование на первой стадии диметиламинонитрена:



Более устойчивая протонированная форма диметиламинонитрена – диазений – катион образующийся в качестве промежуточного соединения, окрашенного в ярко-красный цвет: $(CH_3)_2N^+ = N$

В результате дальнейших превращений образуется тетраметилтетразен [30]:

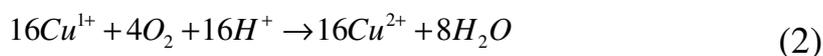
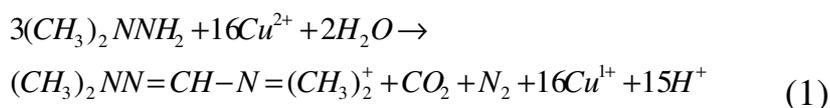


Имеются сведения о том [30], что во взаимодействие с озонем могут вступать и продукты деструкции НДМГ: тетраметилтетразен,

нитрозодиметиламин и др. Следует отметить, что нитрозоамины, в частности НДМА, проявляют выраженный канцерогенный эффект.

Влияние катализаторов на процесс окисления

Многие металлы (Cu^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Mn^{2+}) проявляют каталитическое действие в процессе окисления НДМГ. Наиболее активными являются Cu-содержащие катализаторы, которые, будучи введенными в реакционный процесс, обуславливают следующую последовательность реакций: вначале идет окисление НДМГ ионами Cu (II), затем по реакции (2) восстанавливается ион Cu(I):

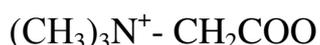


Предполагается, что ионы Cu^{1+} и Cu^{2+} являются активными центрами на поверхности гидроксидной фазы катализатора [12].

Взаимодействие с карбонильными соединениями

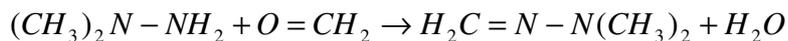
С практической точки зрения представляют интерес реакции НДМГ с монодикарбоновыми кислотами, широко распространенными в растительном мире. Известно, например, что при взаимодействии НДМГ с мезаконовой кислотой может быть получен бетаин [24].

Гидразинкарбоновые кислоты, имеющие в молекулах три реакционных центра: вторичный, третичный атомы азота и карбонильную группы, являются достаточно реакционноспособными и могут вступать в реакции ацилирования, нитрозирования и алкилирования по атомам азота, а по карбоксильной группе в реакции образования бетаинов. Бетаины – внутрисолевая форма соединений, содержащих четвертичный атом азота, простейший представитель бетаин:



Бетаины активно участвуют в азотистом обмене растений. Поэтому, вероятно, НДМГ в небольших количествах не оказывает выраженного токсичного действия на растение. Ряд авторов считают, что НДМГ и его производные в умеренных дозах не являются токсичными для растений и могут использоваться как источник азота [33].

Не меньший интерес для практических целей представляют *реакции НДМГ с карбонильными соединениями*, протекающие с образованием гидразонов [23]:



Гидразоны представляют собой достаточно реакционноспособные соединения по группе =N-N(CH₃)₂.

В основе токсического действия НДМГ лежит его взаимодействие с пиридоксальфосфатом (ПДЛФ), содержащим группу O=CH-. ПДЛФ является основной коферментной формой витамина В₆. В силу этого при отравлениях НДМГ в организме наступает острый дефицит этого витамина.

При взаимодействии НДМГ с ацетоном происходит связывание НДМГ в гидразон по реакции [3]:



Реакции нитрозирования

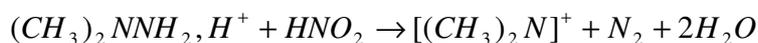
Сведения о взаимодействии НДМГ с азотистой кислотой и оксидами азота в литературе ограничены [24].

Установлено, что с НДМГ могут вступать в реакции не только окислители (N₂O₄ и HNO₂), но и продукты их диссоциации (NO₂, NO, N₂O):



Равновесными продуктами взаимодействия НДМГ с окислителями являются (при избытке НДМГ) H₂O, CO₂, N₂, H₂ и твердый углеводород (сажа), а также в малых концентрациях CO, CH₄ и NH₃. Однако указанные выше реакции сильно зависят от температуры и времени пребывания в зоне реакции.

В действительности, в естественных условиях, взаимодействие НДМГ с азотистой кислотой и оксидами азота протекает значительно сложнее, с образованием ионов нитрения: (CH₃)₂N⁺:



Дальнейшая стабилизация неустойчивых нитрениевых ионов идет с образованием нитрозогидразинов и вторичных аминов, которые также являются высоко токсичными загрязнителями окружающей природной среды.

Азотистая кислота дезаминирует 1,1 дизамещенные гидразины, с образованием азота и вторичных аминов [24].

1.2. Физико-химические свойства примесей НДМГ

Основными примесями при взаимодействии НДМГ с воздухом, кислородом, водой, являются ДМА, НДМА и ТМТ. В данном параграфе будут описаны их физико-химические свойства.

1.2.1. Физические свойства примесей

Диметиламин (ДМА), структурная формула - $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ – вторичный амин, производное аммиака, в молекуле которого два атома водорода замещены метильными радикалами. ДМА – бесцветный газ с резким неприятным запахом, легко сжижающийся при охлаждении в бесцветную жидкость. Горюч. Применяется для получения веществ, используемых в производстве резины. Служит сырьём для производства НДМГ [103].

N-нитрозодиметиламин (НДМА), структурная формула - $(\text{CH}_3)_2\text{NNO}$, является одним из простейших членов ряда N-нитрозоаминов [103].

Нитрозодиметиламин представляет собой маслянистую жидкость желтого цвета, легко темнеющую на ярком свете. В обычных условиях N-нитрозодиметиламин - жидкость со специфическим запахом аминов, хорошо растворим в воде и органических растворителях. Обладает основными свойствами. В воздухе находится в виде паров. Относится к 1 классу опасности [103].

НДМА используется в производстве НДМГ, кроме того является побочным продуктом в производственных процессах с участием вторичных алкиламинов (химическая, каучуковая, металлургическая и др. виды промышленности) [103].

Тетраметилтетразен (4,4,4,4- тетраметил-2-тетразен, ТМТ) является продуктом разложения 1,1-диметилгидразина. Пока самостоятельного значения не имеет. Тетраметилтетразен является простейшим членом ряда тетраалкилгидразинов с общей формулой $RR^{\prime}N=N=N-NR^{\prime\prime}R^{\prime\prime\prime}$, где R, R', R'' и R''' - органические радикалы. Это маслянистая жидкость светло-желтого цвета с резким ароматическим запахом в водных растворах. В воде растворяется до 10 г/л, хорошо растворяется в органических растворителях и кислотах. При 135°C разлагается со взрывом на замещенный гидразин и азот. Имеет сильные восстановительные свойства. В кислой среде нестабилен, разлагается до метиламина, диметиламина и формальдегида [97].

Основные физические свойства описываемых примесей представлены в таблице.

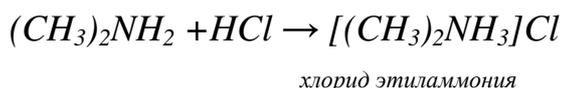
Таблица 1.6. – Физические свойства ДМА, НДМА, ТМТ [36,97,103].

Показатель	Название амина		
	Диметиламин	Нитрозодиметиламин	Тетраметил-тетразен
Формула	$CH_3-NH-CH_3$	$(CH_3)_2NN=O$	$C_4H_{12}N_4$.
Плотность, г/см ³	0,68	1,4374	0,91
Температура пл., °С	-92,2	-	-
Температура кип., °С	+7,4	+ 151	70 (при 97 ммрт.ст.)
Температура вспышки, °С	-	61	-
Температура разложения, °С	-	-	135
Растворимость в воде	Хорошая	Очень хорошая	10 г/л
Давление паров, Па при 20°C	-	360	-
Относительная плотность (вода = 1)	-	1.0	-
Относительная плотность пара (воздух = 1)	-	2,56	-
Молярная масса, г/моль	45,08	74	116,17

1.2.2. Химические свойства примесей

Диметиламин (CH₃)₂NH

Для диметиламина характерны реакции присоединения, в результате которых образуются алкиламониевые соли. Например, при взаимодействии с галогеноводородами [118,119]:

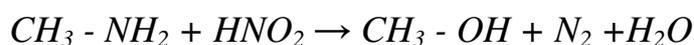


В водных растворах диметиламин проявляет свойства оснований. В их растворах появляются гидроксид-ионы за счет образования алкиламмониевых оснований.

Диметиламин, как и другие амины горит на воздухе с выделением CO₂, азота и воды, например [118,119]:



При взаимодействии диметиламина с азотистой кислотой HNO₂ образуется метиловый спирт и выделяется азот [118,119]:



N-нитрозодиметиламин

При нормальных условиях НДМА является достаточно инертным соединением, не взаимодействует с растворами щелочей и разбавленных кислот и почти не подвергается разрушающему действию рассеянного света, однако способен участвовать в реакциях окисления- восстановления [97].

Окисление НДМА без разрыва связи —N—N— обычно проводят обработкой трифторперуксусной (получается в реакционной смеси) или пентафторбензойной кислотами, а также электрохимическим методом. Более сильные окислители, например, дихромат или перманганат калия в концентрированной серной кислоте, или озон окисляют НДМА до нитроамина. Также НДМА способен разрушаться под действием ультрафиолета [97]. Но, тем не менее, эти реакции не достаточно изучены [97].

Взаимодействие НДМА с окислителями или восстановителями приводит к образованию соответствующих нитраминов и несимметричного диметилгидразина либо происходит расщепление N—N связи и образование диметиламина [97].

При воздействии на НДМА цинка в кислой среде, или LiAlH_4 , или КОН в присутствии алюминия, или при электрохимическом воздействии происходит восстановление НДМА до НДМГ [39,97].

Разложение НДМА до диметиламина происходит при действии никеля Ренея в кислом растворе CuCl или FeCl_2 , амальгамы алюминия или азиды натрия [97].

Кроме того в результате восстановления НДМА помимо гидразинов и вторичных аминов могут образовываться также тетраалкилтетразены [99].

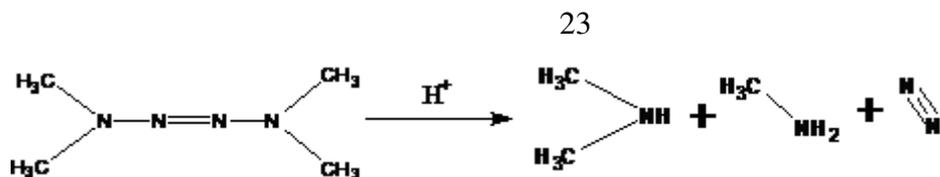
Делокализация электронной пары атома азота нитрозогруппы предполагает отнесение НДМА к слабым основаниям Льюиса, что предопределяет склонность к реакциям с образованием O-комплексов при взаимодействии с BF_3 , PCl_5 , SbCl_5 , AlCl_3 и др. [40,97].

Тетраметилтетразен

ТМТ является достаточно реакционноспособным соединением. Для него характерны две основных группы реакций: комплексообразования и разложения.

Благодаря наличию в его структуре четырех атомов азота, обладающих неподеленными парами электронов, ТМТ может проявлять комплексообразующие и кислотно-основные свойства. В литературе встречается описание его комплексов с различными кислотами Льюиса (галогенидами, алкильными и арильными производными цинка, ртути и других металлов) [41-43].

ТМТ является химически нестабильным соединением, способным разлагаться даже в слабокислой среде с выделением молекулы азота, а также метил- и диметиламина [44].



1.3. Токсические свойства НДМГ и примесей

Несимметричный диметилгидразин

Длительное применение НДМГ в качестве ракетного топлива на территории Российской Федерации привело к значительному загрязнению объектов окружающей среды и инфраструктуры ракетно-космического комплекса. Из-за высокой реакционной способности НДМГ, помимо него, в объектах окружающей среды происходит накопление продуктов его трансформации, некоторые из которых по токсичности превосходят НДМГ [45].

По своему токсическому действию НДМГ относится к первому классу опасности [1], т.е. к чрезвычайно опасным веществам. Обладает общетоксическим и местным раздражающим действием на организм человека независимо от путей поступления. Наряду с высокой токсичностью, для НДМГ характерна высокая потенциальная опасность развития острых ингаляционных интоксикаций, что обусловлено его высокой летучестью. Коэффициент возможного ингаляционного отравления – КВИО (С²⁰ насыщ./CL₅₀) равен 469, что свидетельствует о чрезвычайно высокой (1 класс) опасности развития острых смертельных ингаляционных отравлений при нормальных условиях. По величине средней смертельной дозы (DL₅₀Cut) при поступлении через кожу можно говорить о выраженных кожно-резорбтивных свойствах НДМГ и его принадлежности к веществам 1-го класса опасности (высокоопасные). Порог восприятия запаха гептила человеком составляет 0,05 мг/м³ [1].

НДМГ может встречаться в воздушной среде при его производстве и применении. Загрязнение воздушной среды производственных помещений возможно при нарушении герметичности аппаратуры и оборудования, насосов, отсутствии автоматизации некоторых операций, при проведении ремонтно-профилактических работ, а так же при работах по утилизации ракетного топлива

из отслуживших свой срок баллистических ракет. НДМГ легко сорбируется поверхностями строительных конструкций и вследствие десорбции может явиться причиной вторичного высокого загрязнения воздушной среды. На испытательных станциях жидкостных ракетных двигателей НДМГ (пары и аэрозоль) может обнаруживаться в воздухе производственных помещений, складов горючего, корпусах нейтрализации ракет и очистки сточных вод, при нарушении герметичности магистралей и оборудования, при операциях стыковки и расстыковки, во время пуско-наладочных и ремонтных работ. Причиной загрязнения окружающей среды являются выбросы НДМГ при пуске и остановке двигателей, сбросе дренажных газов и сточных вод без очистки, а также при сливно-наливных операциях с ракетных комплексов и на складах горючего, при аварийных ситуациях и проливах [46].

Экологическая опасность поступления НДМГ в окружающую среду усугубляется тем, что он легко окисляется под действием кислорода воздуха или кислорода растворенного в воде, а также под действием других окислителей – оксидов азота, хлора, озона с образованием новых токсичных соединений: НДМА, ТМТ, ДМА и др. По токсическому действию НДМА и ДМА относятся к 1 – 2 классу опасности, ТМТ – к 3 классу опасности [1]. При этом среди продуктов окисления наиболее токсичным и опасным в плане проявления отдаленных эффектов является НДМА, отнесенный к активным химическим канцерогенам.

Потенциальная опасность НДМГ для окружающей среды определяется неограниченной растворимостью в воде, высокой летучестью, способностью к миграции, накоплению, стабильностью в почве, растениях. НДМГ относится к стабильным веществам в почве, при этом температура среды не оказывает значительного влияния на его стабильность. Хорошая растворимость НДМГ в воде способствует миграции его по профилю почвы. При проникновении в глубокие слои почвы создается своего рода «депо» НДМГ и продуктов его окисления, которое при отсутствии доступа воздуха может являться источником длительного загрязнения почвы и представлять опасность для подземных вод.

Из почвы НДМГ мигрирует в растения, которые активно его усваивают. При поступлении из почвы через корневую систему НДМГ в наибольших количествах может обнаруживаться в корнях и корнеплодах по сравнению с ботвой, соломой и зерном. Растущая травянистая растительность, а также овощи и фрукты активно могут накапливать НДМГ из воздуха. Поэтому обнаружение НДМГ в растениях служит индикатором загрязнения воздуха и почвы в настоящее время или в прошлом. А присутствие НДМГ в растениях, используемых в качестве продуктов питания, может представлять реальную опасность для человека и сельскохозяйственных животных.

Диметиламин

Диметиламин (ДМА) является веществом 2 класса опасности [1].

Диметиламин при поступлении через органы дыхания и желудочно-кишечный тракт может вызывать острые и хронические отравления. Отмечается выраженный раздражающий эффект на слизистые оболочки носа, горла и глаз. Смерть может наступить от удушья и паралича дыхания. Нарушает функции центральной нервной системы, сердечно-сосудистой системы, печени, почек.

Порог раздражающего действия составляет 5,0 мг/м³. Порог восприятия запаха человеком колеблется от 0,03 до 2,5 мг/м³. Концентрация 0,07-0,16 мг/л придает запах воде [1].

Нитрозодиметиламин

Нитрозодиметиламин (НДМА), как и НДМГ, принадлежит к первому классу опасности, а также обладает очень сильным канцерогенным действием и способен накапливаться в организме человека [47-49].

Вызывает местное раздражающее действие, воспаление и отек кожных покровов. Способен вызывать острое и хроническое отравление. Концентрации 60-300 мг/м³ при поступлении через органы дыхания являются смертельными для человека. Поражает центральную нервную систему, сердечно-сосудистую систему, органы дыхания, кровь, печень, почки [45].

К одним из наиболее заметных источников образования НДМА в окружающей природной среде можно отнести разложение НДМГ. Помимо

техногенного образования в окружающей среде, НДМА также может образовываться из алкиламинов в результате биологических процессов, в т.ч. в пищевых продуктах [50].

Благодаря крайне высокой химической стабильности, высокой летучести и растворимости в воде НДМА можно встретить практически в любом из объектов окружающей среды: пищевых продуктах (пиво, рыба, мясо [50-53]), водах [54-56] или почвах [57].

Тетраметилтетразен

ТМТ принадлежит к 3 классу опасности и его содержание нормируется в окружающей среде наряду с НДМА и НДМГ [58]. Вследствие способности накапливаться в глубинных слоях почвы ТМТ является одним из загрязнителей окружающей среды, однако в воздухе и в воде разлагается достаточно быстро.

Тетраметилтетразен образуется в местах попадания НДМГ в окружающую среду, в местах проливов, особенно в местах, трудно промываемых сточными водами, может сохраняться годами. Т.е. основным источником появления ТМТ в окружающей среде является окисление НДМГ, однако он также может образовываться из аминов при хлорировании воды [7, 59].

Тетраметилтетразен при остром отравлении вызывает раздражение слизистых дыхательных путей, угнетение центральной нервной системы, сердечно-сосудистой системы, нарушение функции печени, почек, иммунитета, изменение показателей крови. При попадании на кожу отмечается гиперемия, дерматит, при попадании на слизистую глаза - конъюнктивит. Порог запаха для человека - 0,007 мг/м³ [103].

Основные гигиенические нормативы НДМГ и продуктов его разложения в объектах окружающей среды представлены в таблице 1.7.

Таблица 1.7. – Гигиенические нормативы НДМГ и продуктов его разложения [103-107]

Вещество	Предельно допустимые концентрации						
	Атмосферный воздух, мг/м ³			Вода, мг/л		Почва, мг/кг	Продукты питания, мг/кг
	ПДК _{РЗ}	ПДК _{МР}	ПДК _{СС}	ПДК _{ХБ}	ПДК _{РХ}		
НДМГ	0,1	0,001	0,001	0,02	0,0005	0,1	
ДМА	1,0	0,005	0,005	0,1	0,005	-	-
ТМТ	3,0	0,005	0,005	0,1	-	-	-
НДМА	0,01	-	0,00005	0,01	-	-	0.002

Именно из-за токсических свойств НДМГ и продуктов его разложения должен проводиться контроль объектов природной среды (воздух промплощадки, санитарно-защитной зоны и окружающих населенных пунктов) в местах работ с НДМГ на содержание вышеназванных соединений. Организацию и проведение гигиенического контроля воздушной среды необходимо осуществлять в соответствии с ГОСТ 12.1.005-88 [60] и ГОСТ 12.1.016-79 [61].

Определение указанных токсикантов на уровне малых концентраций в воздухе является непростой задачей. Для получения удовлетворительных результатов необходимы селективные, высокочувствительные и хорошо воспроизводимые аналитические методы.

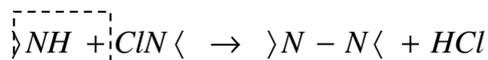
А для того, что бы перейти к рассмотрению методов определения, необходимо изучить способы получения НДМГ и его производных, что позволит полностью оценить природу примесного состава НДМГ.

1.4. Методы получения НДМГ и его производных

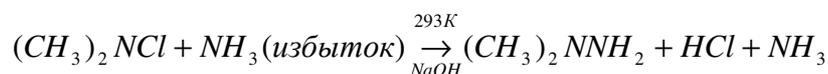
Реакции, которые могут быть использованы для получения НДМГ, как и других гидразинов, многочисленны. В данном параграфе кратко охарактеризуем лишь наиболее общие и удобные способы, нашедшие применение в промышленности и лабораторной практике.

1.4.1. Получение НДМГ из хлораминов

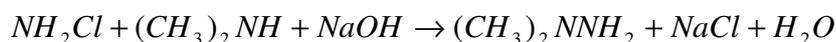
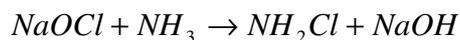
Наиболее общим методом синтеза гидразинов является образование связи азот-азот при реакции хлораминов с аммиаком, первичными или вторичными аминами [23]:



Примером такого вида реакции – синтез Рашинга – для получения НДМГ, может послужить метод, основанный на взаимодействии диалкилгалогенаминов с аммиаком в присутствии щелочи при температуре выше 273 К [9].



Из солянокислого диметиламина легко получают НДМГ [9, 7] Реакция проходит в несколько стадий по схеме: [4, 9]



Реакция идет в мягких условиях, но очень чувствительна к присутствию следов ионов меди и других тяжелых металлов, катализирующих окисление НДМГ. Выход НДМГ по данной реакции может составлять до 30-50% [23]. Для достижения удовлетворительных результатов необходимо применять ингибиторы, связывающие ионы металлов в неактивные комплексы. Чаще всего используют добавки желатина, клея, аминокислот. Кроме этих добавок, в реакциях аминов с хлораминами существенным является поддержание оптимальных мольных соотношений реагентов, значений рН и температур.

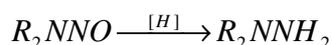
1.4.2. Получение НДМГ восстановлением нитрозаминов

Восстановлением нитрозаминов удается получать только такие гидразины, в которых два атома водорода, стоящие у одного и того же атома азота, замещены углеродсодержащими остатками. Метод этот разработан Е. Фишером [62].

Несимметричный диметилгидразин можно получить по методу, предложенным Ренуфом [62]. Данный метод аналогичен методу получения этилгидразина разработанного Фишером [62].

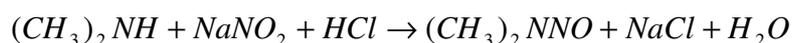
Проведение синтеза НДМГ из нитрозодиметиламина описано в источнике [63]. По данной методике НДМГ выделяют в виде солянокислой соли с выходом 67-73 % от теоретического.

Общая схема получения НДМГ методом восстановления нитрозоаминов и азосоединений выглядит следующим образом:

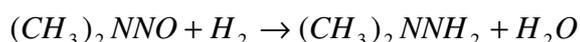


Но чаще всего НДМГ получают действием азотистой кислоты на соль диметиламина [9].

Согласно [9] первоначально из диметиламина получают нитрозодиметиламин:



Азеотропная перегонка дает продукт с содержанием нитрозодиметиламина около 32 %. После обработки едким натром концентрацию нитрозодиметиламина повышают до 90 %. Концентрированный раствор нитрозодиметиламина восстанавливают каталитически в присутствии палладия или платины при 20 МПа и 313-338 К [9, 66]:



Авторами [66] исследовано влияние различных факторов на кинетику гидрирования. Установлено, что с увеличением концентрации катализатора увеличивается степень гидрирования нитрозодиметиламина [4]. Изменение температуры в интервале 298 – 335 К практически не влияет на кинетику гидрирования. Лишь уменьшение температуры до 274 К значительно тормозит скорость гидрирования нитрозодиметиламина.

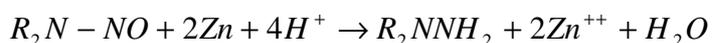
Из реакционной смеси после обезвоживания и перегонки получают НДМГ с содержанием основного вещества равного 98% [4].

1.4.3. Получение НДМГ восстановлением соединений со связью азот-азот

Методы синтеза гидразинов, основанные на реакциях восстановления, характеризуются большим разнообразием применяемых реагентов.

В качестве восстановителей используются водород, гидриды, комплексные гидриды, металлы, металлоорганические соединения и соединения элементов низших степеней окисления.

Нитрозамины подвергаются восстановлению цинковой пылью в растворе уксусной кислоты. Данный способ описывается в первых работах Э. Фишера по синтезу гидразинов:



Детально разработанная методика имеется и для НДМГ [37].

Предлагалось также восстановление НДМА натрием в спирте или жидком аммиаке.

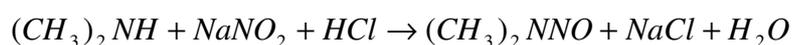
Каталитическое гидрирование нитрозаминов в лабораторной практике почти не применяется. Основная трудность здесь состоит в легкости расщепления по связи N-N при гидрировании над платиновыми металлами, для подавления которого рекомендовались добавки солей [65, 66].

Электрохимическое восстановление нитрозамина на ртутном катоде [37] также может применяться в качестве достаточно простого метода получения неароматических 1,1-дизамещенных гидразинов.

1.4.4. Методы синтеза основных примесных компонентов в НДМГ

Синтез нитрозодиметиламина

Наиболее распространенная реакция получения нитрозодиметиламина путем обработки диметиламина нитритом натрия и кислотой выглядит следующим образом [4]:



Но у данного метода есть недостатки: 1) относительно дорогие используемые реагенты; 2) целевой продукт необходимо выделять из большого количества воды, содержащей сульфат натрия и другие соли. Т.е. образуется большое количество трудноперерабатываемых отходов.

Более экономичный процесс [4] заключается во введении группы NO в диметиламин при их взаимодействии с трехокисью азота или с эквивалентной смесью двуокиси и окиси азота. Однако введение нитрозогруппы в диметиламин при взаимодействии с трехокисью азота протекает очень быстро и является сильно экзотермичным. Вследствие этого при смешении реагентов температура резко возрастает, образуются побочные продукты, а нитрозодиметиламин имеет низкий выход.

Предложен способ [4] введения нитрозогруппы в диалкиламины путем взаимодействия избыточного количества диалкиламина с окисью азота и кислородом. Этот метод позволяет избежать образования азотной кислоты, однако конечный продукт представляет собой смесь нитрозодиалкиламина и нитрита диалкиламмония. Для превращения нитрита диалкиламмония и нитрозоамина необходимы дополнительные операции.

В отличие от предыдущего способа, введение группы NO в диметиламин можно осуществить прямым путем – в паровой фазе при взаимодействии диметиламина с окисью азота и кислородом при $pH < 7$.



Эта реакция дает хорошие выходы нитрозодиметиламина, причем не происходит образования таких побочных продуктов, как нитрит или нитрат диалкиламмония. Весь процесс легко контролируется даже в больших масштабах.

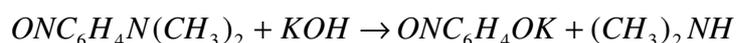
Технологическая схема и процесс получения нитрозодиметиламина приведены более подробно в источнике [4].

Синтез диметиламина

В промышленности диметиламин выделяют из смеси метиламинов, полученной парофазным каталитическим аминированием метанола при 350-450°C и 0.6-5.0 МПа. Для получения диметиламина необходимо четко регулировать

пропорции аммиака и метанола, входящих в состав смеси метиламинов. Кроме того, необходимо обязательно контролировать температуру и давление процесса. Диметиламин выделяют из смеси метиламинов ректификацией под давлением 0.4-1.8 МПа [120].

Так же диметиламин можно получить из НДМГ путем кипячения его с концентрированным раствором щелочи [121]:



Синтез тетраметилтетразена

Информация о методах получения тетраметилтетразена в литературе ограничена. Известно, что в лабораторных условиях ТМТ получают окислением гидразина. В качестве окислителей обычно используют бромат калия [68], оксид ртути (II) при пониженной температуре в эфире [69,70] или обрабатывают хлорамином [71].

1.5. Определение НДМГ и его примесей в атмосферном воздухе

1.5.1. Определение НДМГ в атмосферном воздухе

В настоящее время для определения НДМГ в основном используются спектрофотометрические и хроматографические методы анализа, причем в большинстве случаев его определяют в виде диметилгидразона п-нитробензальдегида (п-НБА) [70,72,73]. Однако известные методики не всегда обеспечивают необходимый уровень чувствительности, селективности и в значительной степени осложнены операциями экстракции [72]. Для улучшения аналитических характеристик требуется поиск новых реагентов и способов перевода определяемых соединений в аналитическую форму.

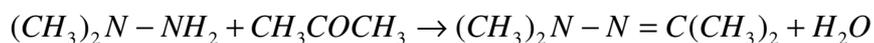
Хроматографические методы

Прямое определение газохроматографическим методом НДМГ затруднено, поскольку он взаимодействует со многими хроматографическими насадками. Существует и проблема извлечения НДМГ из воздуха, также связанная с его реакционной способностью и невозможностью использовать для его улавливания на традиционные сорбенты.

Лучшим способом извлечения из воздуха микропримесей НДМГ является хемосорбция [71,74].

Начиная с 60-х годов, в США были разработаны несколько газохроматографических методик определения следовых количеств НДМГ в воздухе на пусковой площадке при запуске ракет [75].

Быстрым и простым методом определения в воздухе очень низкого (на уровне ppb) содержания НДМГ состоит в поглощении его в абсорбере содержащего раствор ацетона и последующим анализе полученного производного на хроматографе с термоионным детектором (ТИД) [68,71]. Количественное превращение НДМГ происходит в одну стадию согласно реакции [69]:



2-пропанондиметилгидразон

Термоионный (азотный) детектор является одним из лучших для обнаружения следовых количеств производных гидразина. Определение характеризуется высокой точностью в интервале содержаний 1-10 наномоль/мл [69]. Методика определения в воздухе позволяет анализировать НДМГ с значительно более низким содержанием, чем ПДК. Можно использовать и метод газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ/МС) [70,76].

Термоионный детектор так же применяют и в современной официальной российской методике для определения НДМГ в атмосферном воздухе населенных мест [77]. Диапазон измеряемых концентраций составляет 0,00025-0,02 мг/м³. Измерение концентрации НДМГ основано на газохроматографическом определении с использованием азотно-фосфорного детектора с предварительным

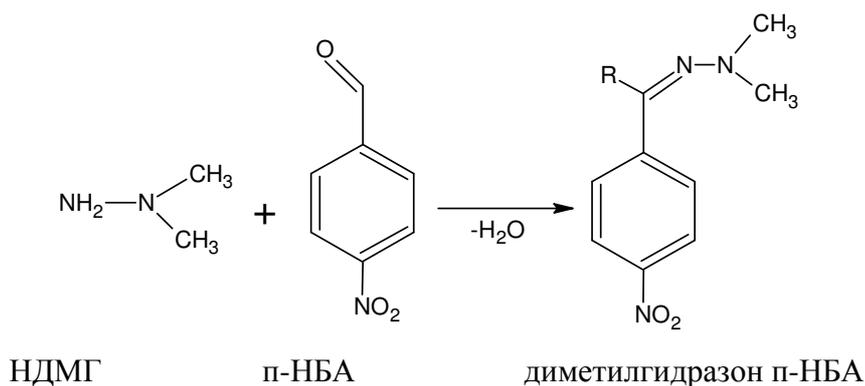
концентрированием из воздуха в сорбционные трубки, наполненные силихромом С-80, обработанным 20% водным раствором меламина. После операции концентрирования сорбционные трубки с отобранной пробой воздуха помещают в испаритель хроматографа и анализируют. Эффективность десорбции НДМГ с меламированного силихрома составляет 95 %.

При определении гидразина и метилгидразинов в воздухе рядом с установкой по заправке ракет топливом для надежной идентификации и определения очень токсичных гидразинов использовали метод распределительной газовой хроматографии (РГХ). При этом гидразины переводили в аналитическую форму по реакции с фурфуролом. Одна из подобных методик приведена в работе [78].

Фотокolorиметрические методы

Фотометрические и спектрофотометрические методы анализа проб воздуха на содержание НДМГ являются наиболее распространенными. Определение основано на поглощении НДМГ из воздуха в поглотительную склянку, содержащую раствор п-диметиламинобензальдегида (п-ДАБА) с добавлением азина [79] или с п-нитробензальдегидом (п-НБА) [80].

Реакция взаимодействия НДМГ с альдегидами протекает по следующей схеме [81]:

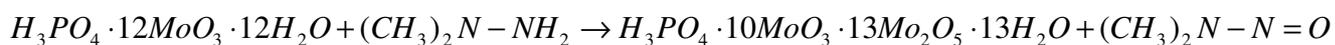


Фотометрическая методика [82] основана на поглощении НДМГ из атмосферного воздуха поглотителем, содержащим раствор п-НБА и последующем фотометрировании пробы при длине волны $\lambda=400\text{нм}$. Предел обнаружения –

0,025 мг/м³ при объёме отбираемого воздуха – 20 л. Диапазон измеряемых массовых концентраций от 0,05 до 10,0 мг/м³.

Методика определения содержания НДМГ в воздухе визуально-колориметрическим методом [122] основана на колориметрировании окрашенного раствора соединения, образующегося при взаимодействии НДМГ с пара-нитробензальдегидом (п-НБА) в этиленгликолевом растворе, подкисленном уксусной кислотой. Колориметрирование проводят визуально по шкале сравнения. Предел обнаружения – 0,25 мг/м³ при объёме отбираемого воздуха 20 л. Диапазон измерения массовых концентраций от 0,05 до 10,0 мг/м³. Относительное значение суммарной погрешности результата анализа не более ±20% при доверительной вероятности 0,95.

Известен способ определения паров НДМГ в воздухе путем контактирования его с реагентом – фосфорно-молибденовой кислотой $H_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot 12H_2O$ [123]. НДМГ восстанавливает фосфорно-молибденовую кислоту с образованием молибденовой сини:



НДМГ определяют фотоколориметрически по интенсивности окрашивания молибденовой сини. Недостатком данного способа является невозможность его использования для экспресс-обнаружения несимметричного диметилгидразина.

Пары НДМГ в воздухе производственных помещений определяются колориметрическим методом, основанным на взаимодействии с паранитробензальдегидом с образованием окрашенного комплекса. Нижний предел измерения 0,1 мкг/мл анализируемого раствора или 0,05 мг/м³. Диапазон измеряемых концентрация 0,05–1,0 мг/м³. Для этих целей может быть использована также унифицированная спектрофотометрическая методика с 4-пиридинальдегидом. Для экспрессного определения НДМГ применяется индикаторная трубка ИТ-Г1 с визуальной оценкой колориметрического эффекта реакции, протекающей на твердом носителе [85-87].

Экспресс методы определения НДМГ

Известен способ обнаружения НДМГ в воздухе с помощью индикаторных трубок с использованием войскового прибора химической разведки (ВПХР) [88]. Сущность данного способа заключается во взаимодействии гидразинового горючего с молибдатом аммония в кислой среде. Недостатками данного способа являются низкая точность определения ввиду субъективности визуального сравнения окрашенных растворов и одноразовое использование индикаторных трубок.

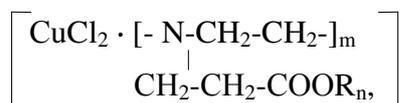
Известен так же способ [89], включающий адсорбцию паров НДМГ и окисление его на поверхности катализатора SnO_2 . Фиксируют изменение сопротивления слоя катализатора, и по разнице сопротивлений, до окисления и после, определяют концентрацию НДМГ. Недостатком способа является то, что при определении происходит быстрое отравление катализатора.

Сущность метода предлагаемого авторами [90] включает адсорбцию и окисление НДМГ на поверхности катализатора Co_3O_4 . Перед окислением НДМГ, катализатор нагревают до фиксированной температуры. После окисления НДМГ регистрируют температуру катализатора, устанавливают разность температур до и после окисления, и определяют концентрацию НДМГ по графику. Нижний предел измерения $0,05 \text{ мг/м}^3$.

Сенсорные методы

Одним из наиболее перспективных методов определения паров НДМГ в атмосферном воздухе в полевых условиях является разработка портативных анализаторов, чувствительные элементы которых – миниатюрные газовые сенсоры химического состава. Особое место среди таких сенсоров занимают массочувствительные пьезорезонансные сенсоры. Принцип их действия основан на изменении собственной частоты колебаний резонатора с нанесенным на поверхность его электродов чувствительным покрытием при сорбции на покрытии активного газового компонента. Чувствительность и селективность измерений зависят от свойств сорбционного покрытия. Авторы [91] сообщают о возможности применения комплекса поли[N-2-

бутоксикарбонилэтил]этиленими́на (пБКЭЭИ), разветвленного строения, с хлоридом меди (II) состава $\text{CuCl}_2 \cdot 4\text{пБКЭЭИ}$ в качестве сорбционного покрытия пьезорезонансных сенсоров для определения НДМГ на уровне 1 мг/м^3 . В работе [92] приведены результаты исследований комплексов поли[N-2-R-бутоксикарбонилэтил]этилениминов с хлоридом меди (II) общей формулы:



где $m = 2;4;6$, R = этил (Э), н-бутил (Б), н-децил (Д) применяют в качестве чувствительных покрытий пьезорезонансных сенсоров для определения НДМГ в воздухе. Авторами установлено, что максимальная чувствительность получена при использовании комплекса состава N: Cu=2 и R=н-децил ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{пДКЭЭИ}$). Предел обнаружения составляет $0,15 \text{ мг/м}^3$ при продолжительности воздействия НДМГ 5 мин.

Электрохимические методы

Из числа электрохимических методов определения НДМГ в воздухе следует упомянуть методы вольтамперометрии и амперометрической кулонометрии. Вольтамперометрическое определение НДМГ методами классической и переменного тока полярографии основано на восстановлении катиона диметилгидразиния [93] или его окислении [124] на ртутном каплюющем электроде. В основу определения НДМГ методами амперометрии положены реакции его окисления йодом [124]. Эти методы позволяют определять содержание НДМГ на уровне 10^{-4} моль/л. Кулонометрический метод с амперометрической индикацией был положен в основу создания автоматических анализаторов определения НДМГ в атмосфере производственных помещений на уровне ПДК. Авторами разработан метод определения НДМГ в объектах биосферы, основанный на использовании инверсионной вольтамперометрии с пределом обнаружения $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

1.5.2. Определение примесей НДМГ в объектах окружающей природной среды

Определение диметиламина

Известен ряд методик, предназначенных для анализа диметиламина в воздухе, в основном фотометрические и газохроматографические.

Методические указания «Газохроматографическое определение диметиламина (ДМА) в воздухе» [126] позволяют осуществлять газохроматографический количественный химический анализ воздуха на содержание ДМА в диапазоне концентраций 0,0005 - 0,02 мг/м³. Измерение массовой концентрации диметиламина в воздухе основано на улавливании его на пленочный хемосорбент, элюировании образовавшейся соли дистиллированной водой, обработке полученного раствора гидроксидом калия в герметичном сосуде и газохроматографическом анализе газовой фазы с регистрацией выхода ДМА термоионным детектором. Нижний предел измерения 0,03 мкг в анализируемой пробе. Нижний предел измерения в пробе воздуха 0,0005 мг/м³ при отборе 60 дм³ воздуха.

Так же в атмосферном воздухе ДМА определяют согласно методическим указаниям МУК 4.1.1044а-01 [35]. Измерение концентраций анализируемого соединения основано на газохроматографическом разделении на стеклянной колонке и детектировании азотно-фосфорным детектором (АФД) с предварительным концентрированием ДМА из воздуха на твердый сорбент и последующей термодесорбцией. Определение содержания диметиламина осуществляется в диапазоне концентраций 0,001 - 0,1 мг/м³. Нижний предел обнаружения в анализируемом объеме пробы - 0,002 мкг.

Фотометрическое определение диметиламина в воздухе [127] основано на улавливании диметиламина в поглотительной трубке, внутренняя поверхность которой покрыта пленкой раствора серной кислоты и глицерина, элюировании образующейся соли диметиламина водой и реакции с 2,4-динитрохлорбензолом с образованием окрашенного в желтый цвет продукта.

Предел обнаружения при отборе 400 л воздуха составляет 0,0025 мг/м³. Интервал определяемых концентраций при отборе 400 л воздуха от 0,0025 мг/м³ до 0,1 мг/м³.

Определение нитрозодиметиламина

Хроматографические методы являются универсальными и позволяют с высокой чувствительностью и селективностью определять НДМА в достаточно сложных матрицах, поэтому являются основными методами определения НДМА.

Крайне высокая токсичность и канцерогенное действие НДМА, а также его химическая стабильность и широкое распространение в окружающей природной среде способствовали развитию хроматографических методов его определения с очень высокой чувствительностью: на уровне ультрамалых количеств (~10 нг/л), обычно с проведением стадии концентрирования. По мере анализа многих объектов окружающей среды было обнаружено высокое содержание НДМА в питьевых водах и пищевых продуктах, особенно в пиве, поэтому регулярно проводится контроль их состава на присутствие НДМА [51-54,128].

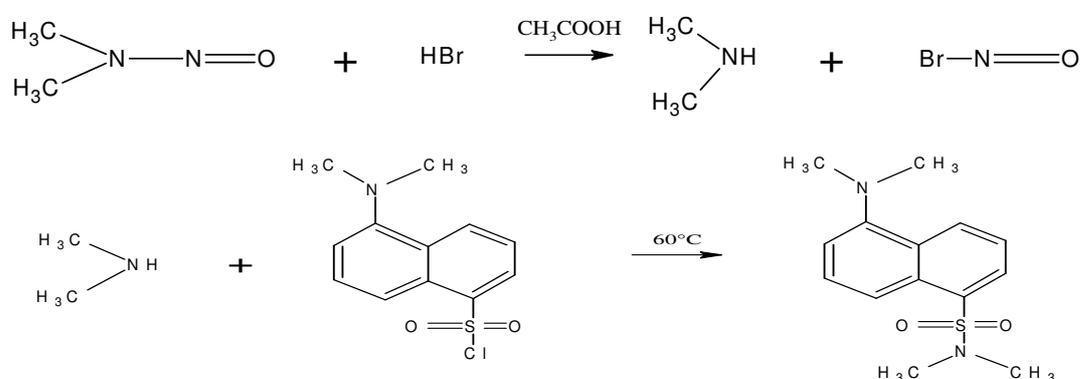
Для определения НДМА в воздухе на данный момент известен только один зарегистрированный метод [95]. Измерение концентрации N-нитрозодиметиламина в воздухе основано на улавливании его на пленочный хемосорбент (15%-й раствор H₂SO₄), элюировании образовавшейся соли дистиллированной водой, обработке полученного раствора гидроксидом калия в герметичном сосуде и газохроматографическом анализе газовой фазы с регистрацией азотно-фосфорным детектором. Нижний предел измерения 0,003 мкг в анализируемой пробе. Нижний предел измерения в пробе воздуха 0,00003 мг/м³ при отборе 100 дм³ воздуха [95].

Наиболее распространенными детекторами в газовой хроматографии, которые используют для определения НДМА других объектах ОПС и пищевых продуктах, являются масс-спектрометрический и хемилюминесцентный детекторы.

Несмотря на методическую простоту и универсальность, методы жидкостной хроматографии достаточно редко используются для определения

НДМА. Одним из подходов для определения НДМА является проведение дериватизации (получение производных анализируемого вещества). Наибольшее распространение нашли варианты, заключающиеся в предварительном денитрозировании НДМА и последующем определении образовавшегося диметиламина с использованием богатого арсенала дериватирующих реагентов, используемых при определении аминов.

Одним из наиболее удачных способов определения НДМА является метод высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Определение ведется с использованием дансил хлорида. Соответствующая схема реакции приведена ниже [97]:



Метод является эффективным за счет того, что последующее флуориметрическое детектирование обладает высокой чувствительностью и селективностью ($\lambda_{\text{возб}} \approx 340\text{-}350$ нм, $\lambda_{\text{исп}} = 530$ нм).

В целом, несмотря на то, что дериватизация позволяет достигнуть пределов обнаружения, сопоставимых с вариантом газовой хроматографии (при проведении более эффективного концентрирования), ее выполнение является достаточно трудоемкой процедурой, поэтому методы жидкостной хроматографии для определения НДМА применяются значительно реже.

Определение тетраметилтетразена

Несмотря на то, что ТМТ является опасным и канцерогенным соединением, его свойства в первую очередь были объектом исследований с точки зрения органической химии. Для идентификации его структуры и определения содержания использовали ЯМР [43,98,99] и ИК-спектроскопию [43,74,99], а также спектрофотометрические методы ($\lambda_{\text{max}}(\text{вода}) = 236$ нм, [99]).

Решение задачи создания современных хроматографических методик определения ТМГ явно отстает от текущих потребностей разработки чувствительного и селективного подхода для его определения. За счет наличия гидрофобных групп для ее решения можно использовать газовую хроматографию [97], применение обращенно-фазового варианта жидкостной хроматографии также является перспективным. Кроме того, благодаря способности протонироваться для определения ТМГ можно использовать ионную хроматографию [97].

В литературе представлено значительное число работ, посвященных химическим свойствам и способам определения НДМГ и продуктов его трансформации. Из анализа литературных источников следует, что для идентификации и количественного определения таких соединений весьма распространенным и обоснованным является применение хроматографических методов. Хроматографические методы обладают значительными преимуществами перед методами спектроскопии, благодаря сочетанию возможностей разделения компонентов пробы и их определения. Стоит отметить, что для соединений, относящихся к разным классам, подходы существенно отличаются. Например, в случае аминов и гидразонов для превращения их в форму, удобную для определения, часто применяется дериватизация. В литературных источниках также есть примеры использования дериватизации и для идентификации гидразинов методами газовой хроматографии, поскольку гидразины являются сильнополярными веществами с высокой реакционной способностью.

Методы жидкостной хроматографии являются менее жесткими и позволяют определять гидразины напрямую, причем лучшим вариантом представляется ионная хроматография. С другой стороны, НДМА не содержит кислотно-основных групп, а его молекулярная форма характеризуется слабой гидрофобностью, достаточной для прямого определения НДМА обращенно-фазовой хроматографией. Представляется перспективным вариант ион-парной

хроматографии, позволяющий определять ионогенные соединения с использованием неполярных сорбентов.

Применение методов хромато-масс-спектрометрии позволяет улучшить характеристики определения по сравнению с газохроматографическими, однако метод ГХ-МС не является достаточно универсальным для определения всех вероятных продуктов трансформации НДМГ. Ограничения вызваны существенными различиями в летучести и термостабильности определяемых веществ, которые не всегда отвечают возможностям данного метода.

Таким образом, из приведенного обзора можно сделать вывод, что на данный момент не существует методик, позволяющих проводить одновременное определение из одной пробы НДМГ, ДМА, НДМА, хотя возможности газовой или жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием достаточны для этих целей.

ГЛАВА 2. ПОЛУЧЕНИЕ ЧИСТОГО ОБРАЗЦА НДМГ, СИНТЕЗ ЕГО ДОЧЕРНИХ КОМПОНЕНТОВ. МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Литературный обзор методов анализа НДМГ и продуктов его превращения показал, что в настоящее время отсутствует методика одновременного определения самого НДМГ и продуктов его превращения из одной пробы. Разработка подобной методики возможна с использованием газохроматографического метода. Что и являлось одной из целей настоящей работы.

Известно, что НДМГ является неустойчивым соединением в атмосферном воздухе. В атмосфере кислорода он подвергается окислению, превращаясь в целый ряд дочерних продуктов. Однако сведения о его превращениях и продуктах разложения скудны. Поэтому нами проведены исследования, направленные на изучение состава продуктов, образующихся при превращении НДМГ в атмосферном воздухе. Проведение подобных исследований невозможно без наличия хроматографических методик анализа самого НДМГ на содержание примесных компонентов и определения продуктов его превращения в атмосферном воздухе.

Для проведения исследований и разработки методик необходим образец чистого (без примесей) НДМГ, а также образцы ГСО тех компонентов, которые будут определяться в нем. Но приобретение ГСО на ДМА, НДМА, ДММГ и ТМТ или приобретение их в чистом виде затруднительно. Поэтому перед проведением исследований технический образец НДМГ был подвергнут очистке, а его дочерние компоненты синтезированы. Контроль чистоты получаемых веществ осуществлялся хромато-масс-спектрометрическим методом.

2.1. Хромато-масс-спектрометрический анализ НДМГ

Анализ проводился на хромато-масс-спектрометре Trace GC Ultra/ DSQII при следующих условиях:

- Использовалась капиллярная колонка TR 5 MS длиной 60 м, диаметром 0,25 мм.;

- Температура инжектора - 200 °С;

- Температура ионного источника - 200 °С.

- Газом-носителем служил гелий М 60. Скорость последнего составляла 1,2 мл/мин

- Температура хроматографической колонки во время анализа повышалась от 40 до 200 °С со скоростью 10 град/мин.

- Масс-хроматограммы регистрировались в диапазоне массовых чисел 35-300.

- Идентификация компонентов осуществлялась с использованием электронной библиотеки масс-спектров "NIST 2005".

Результаты хромато-масс-спектрометрического анализа показывают, что основными примесями в техническом образце НДМГ являются диметиламин, диметилметиленигидразин, нитрозодиметиламин, тетраметилтетразен. На рисунке 2.1. представлена хромато-масс-спектрограмма образца технического НДМГ.

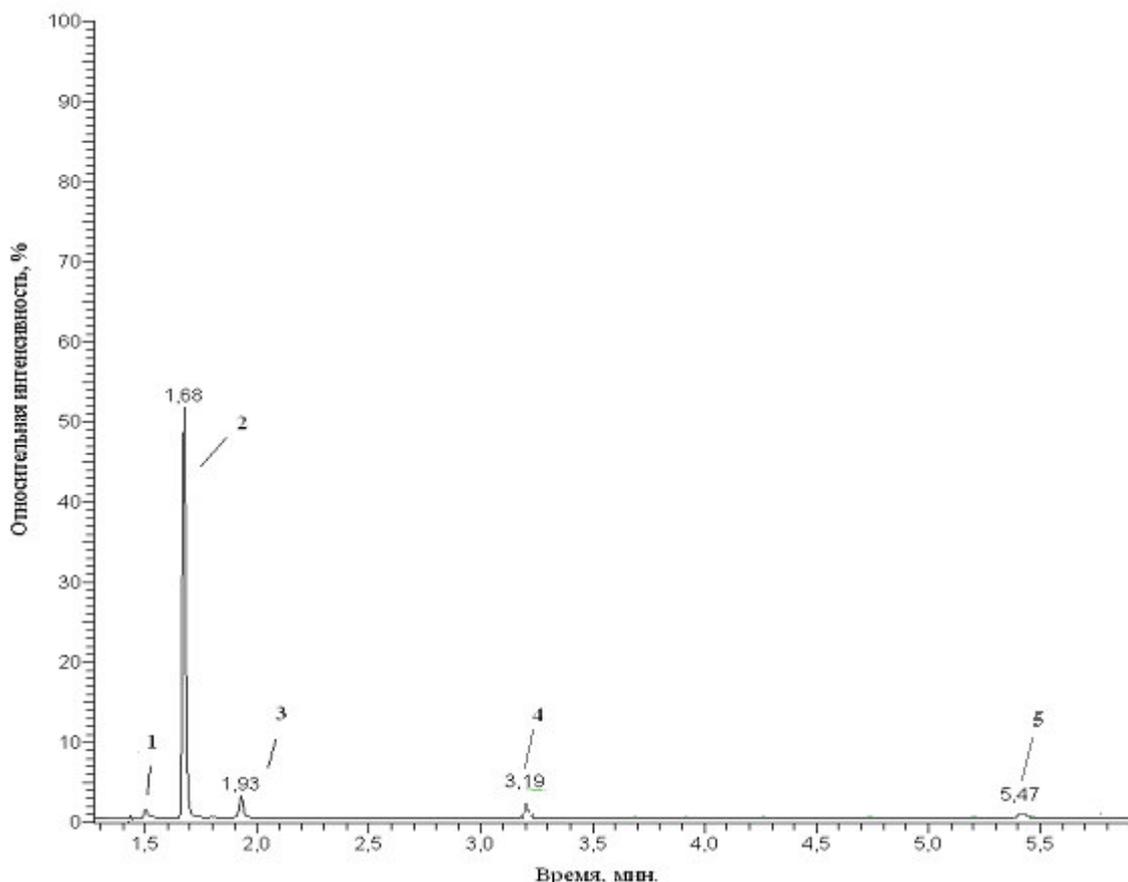


Рисунок 2.1. – Хромато-масс-спектрограмма образца технического НДМГ

1 – диметиламин, 2 – несимметричный диметилгидразин, 3 – диметилметилгидразин, 4 – нитрозодиметиламин, 5 – тетраметилтетразен.

* цифры на вершине пика соответствуют времени выхода пика на хроматограмме.

Относительное содержание каждого компонента в смеси представлено в таблице 2.1. Соотношение между концентрациями компонентов в пробе определялось путем сравнения площадей их хроматографических пиков при регистрации полного ионного тока.

Таблица 2.1. – Содержание примесей в техническом образце НДМГ.

№ п/п	Название соединения	Массовые числа характеристических ионов	Содержание, % отн.
1.	Диметиламин – $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	<u>45</u> , 44 , 42, 43	11,05
2.	НДМГ – $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$	60 , 59, 42, 45	86,70
3.	Диметилметилгидразин - $(\text{CH}_3)_2\text{NNCH}_2$	<u>72</u> , 71, 57, 42	1,04
4.	Нитрозодиметиламин - $(\text{CH}_3)_2\text{NNO}$	<u>74</u> , 42, 43	0,7
5.	Тетраметилтетразен - $(\text{CH}_3)_2\text{NNNN}(\text{CH}_3)_2$	<u>116</u> , 72, 43, 42	0,42

Из результатов, представленных в таблице 2.1. и на рисунке 2.1., видно, что содержание основного вещества в анализируемой пробе составляет всего 86,70 %. В заметном количестве в пробе присутствуют диметиламин - 11,05 % , нитрозодиметиламин – 0,7 %, диметилметиленигидразин - 1,04 % и тетраметилтетразен – 0,42 %. Согласно литературным данным, эти компоненты являются продуктами процесса разложения НДМГ.

Для исследования воздействия кислорода, влаги и других факторов на НДМГ необходимо иметь образец чистый по определяемым компонентам.

При получении того или иного вещества с помощью химической реакции примеси, содержащиеся в реагентах, частично переходят в продукты реакции. Кроме того, в реакциях всегда образуются побочные соединения, загрязняющие получаемое вещество. Это характерно и для НДМГ, который к тому же и сам является неустойчивым соединением. Наличие примесей в нем мешает изучению процессов, происходящих с НДМГ при взаимодействии с компонентами окружающей природной среды.

Для количественного определения вышеперечисленных примесей необходим как сам чистый НДМГ, так и определяемые компоненты. Последние отсутствуют в свободной продаже и для последующих исследований были синтезированы такие соединения, как НДМА, ДММГ, ТМТ, ДМА.

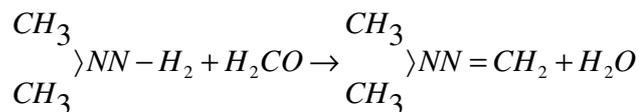
НДМГ был очищен методом Релевской дистилляции. Методики синтеза и качество веществ, полученных в результате синтеза, приведено ниже.

2.2. Синтез ДМА, НДМА, ДММГ и ТМТ

Нами были синтезированы диметилметиленигидразин, нитрозодиметиламин, тетраметилтетразен, диметиламин. В качестве исходного вещества для синтеза ДММГ и ТМТ был использован НДМГ. Синтезы проводили по методикам, найденным в литературных источниках. Структуру и чистоту всех соединений подтверждали хромато-масс-спектрометрическим методом.

Рассмотрим более подробно синтез каждого из соединений

Синтез диметилметиленгидразина (ДММГ, диметилгидразон формальдегида, ДМГФ) [108].

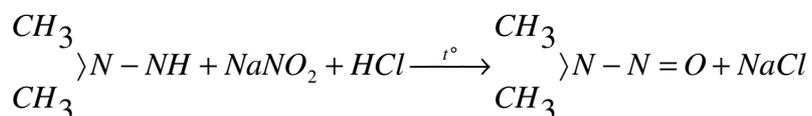


К 10 мл НДМГ добавляют 15 мл формальдегида и перемешивают при комнатной температуре в течении 1 часа. Затем прибавляют 10 мл н-пентана в качестве экстрагента, 10 минут перемешивают, после чего оставляют на 5 минут для расслоения эмульсии. Органический слой отделяют в делительной воронке. ДММГ перегоняют, собирая фракцию с температурой кипения 72 °С. Масса полученного продукта составила 4,2 г, т.е. 40%.

Масс-спектр синтезированного диметилметиленгидразина приведен на рисунке П.1. в приложении 1.

Спектр полученного ДММГ соответствует приведенному в электронной библиотеке масс-спектров «NIST 2005».

Синтез нитрозодиметиламина (НДМА) [25,62].



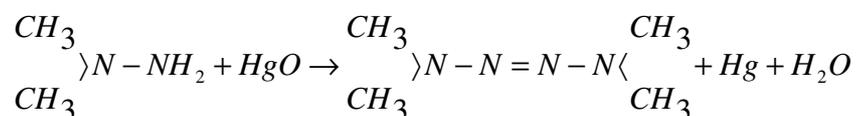
В 2-литровую круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой, помещают 245 г (3 моль) солянокислого диметиламина, 120 мл воды и 10 мл 2Н соляной кислоты. Полученный раствор энергично размешивают и выдерживают на водяной бане при температуре 70-75°С, постепенно прибавляя к нему из капельной воронки в течение 1 часа 235 г (3,23 мол.) раствора 95 %-ного азотистокислого натрия в 150 мл воды. При этом достаточно часто проверяют кислотность среды с помощью лакмусовой бумажки, поддерживая ее слегка кислой постепенным (по 1 мл) добавлением 2Н соляной кислоты (всего требуется около 30-35 мл). После того как все количество нитрита прибавлено, перемешивание и нагревание продолжают еще 2 часа. По истечении 2 часов из реакционной колбы с нитрозодиметиламином, при небольшом вакууме отгоняют воду до получения практически сухого остатка. К этому остатку добавляют 100

мл воды и вновь в тех же условиях отгоняют все досуха. Оба отгона соединяют вместе и насыщают поташем (около 300 г); верхний слой нитрозодиметиламина удаляют, а водный слой экстрагируют три раза эфиром порциями по 140мл. Нитрозодиметиламин и эфирные вытяжки соединяют вместе, сушат безводным поташем и перегоняют с дефлегматором длиной в 30 см. Выход продукта с т. кип. 149-150°C/755 мм составляет 195-200 г (88-90 %-ый от теоретич.). Нитрозодиметиламин представляет собой маслянистую жидкость желтого цвета, легко темнеющую на ярком свете. Полученный НДМА повторно перегоняют и хранят в герметично закрытом сосуде при температуре от -2 до -4°C. На рисунке 2.3. представлен масс-спектр синтезированного нитрозодиметиламина.

Масс-спектр синтезированного нитрозодиметиламина приведен на рисунке П.2. в приложении 1.

Спектр полученного НДМА соответствует библиотечному.

Синтез тетраметилтетразена (ТМТ) [25]. В основе синтеза лежит реакция:



В колбу с обратным холодильником помещают 32 г НДМГ и 200 мл диэтилового эфира. Содержимое колбы охлаждают до 4-5°C и затем медленно добавляют желтую окись ртути, не допуская разогревания смеси. Всего засыпают 130 г HgO. Затем температуру в колбе повышают до комнатной и выдерживают до прекращения выделения пузырьков газа. Эфирный слой сливают, в колбу добавляют пять раз по 30 мл эфира для экстракции образовавшегося ТМТ из водного слоя. Эфирные вытяжки объединяют. Насыпают 50 г безводного сульфата натрия и оставляют на сутки в холодном темном месте. Затем эфир отгоняют под вакуумом и собирают фракцию, кипящую при 30-32°C при разрежении 10 мм.рт.ст. Полученный ТМТ перегоняют повторно. Продукт хранят герметично закрытым в инертной атмосфере при температуре от -2 до -4°C.

Масс-спектр синтезированного тетраметилтетразена приведен на рисунке П.3. в приложении 1.

Спектр полученного ТМТ соответствует библиотечному.

Синтез диметиламина (ДМА) проводили по методу, предложенному Байером и Каро [62].

75 г сырого солянокислого нитрозодиметиланилина, горячий раствор едкого натра, состоящий из 100 г NaOH и 4 л воды, и небольшое количество цинковых стружек вносят в колбу (6 л), соединенную с холодильником, и перегоняют. Дистиллят собирают в два приемника, в которые залито по 75 мл дымящей соляной кислоты, соединенных между собой таким образом, что оба конца соединительной трубки погружены в соляную кислоту. Дистиллят стекает по каплям в первый приемник с соляной кислотой. Через 2-3 часа перегонка диметиламина заканчивается. Содержимое приемника выпаривают досуха; из солянокислого диметиламина отгоняют небольшую примесь непрореагировавшего диметилнитрозоанилина, после подщелачивания отгоняют диметиламин, снова улавливая его соляной кислотой. При упаривании раствора выпадают кристаллы солянокислого диметиламина. Остаток его осаждают из раствора спиртом. Затем к солянокислой соли добавляют по каплям 50-процентный раствор едкого кали, выделившийся раствор диметиламина сушат в колонке с известью и конденсируют при температуре не более 7°C в охлаждающей смеси (температура кипения ДМА равна 7°C).

Масс-спектр синтезированного диметиламина приведен на рисунке П.4. в приложении 1.

Спектр полученного ДМА соответствует библиотечному.

Все синтезированные компоненты использовались в дальнейшем при разработке методик количественного определения примесей в образцах НДМГ.

2.3. Методика количественного определения примесей в НДМГ газохроматографическим методом

Для оценки качества НДМГ используемого в исследованиях разработана методика количественного газохроматографического определения примесей: ДМА, НДМА, ДММГ и ТМТ. Методика основана на газохроматографическом анализе НДМГ с использованием термоионного детектора и стеклянной колонки, наполненной специально подготовленным сорбентом.

1. Подготовка измерительной аппаратуры

Измерение концентрации ДММГ, НДМА, ТМТ и ДМА в пробе несимметричного диметилгидразина основано на прямом вводе 0,2 мкл жидкой пробы НДМГ в испаритель газового хроматографа. Газохроматографический анализ (Г/Х) НДМГ на содержание примесей выполнялся на газовом хроматографе «Цвет-800», снабженным селективным к азотсодержащим соединениям термоионным детектором (ТИД). ТИД был выбран в связи с тем, что это один из наиболее высокочувствительных и селективных детекторов к азотсодержащим веществам.

Разделение газовой смеси осуществлялось в стеклянной колонке (длина 2 м, внутренний диаметр 3 мм). В качестве сорбента использовался Хроматон N-AW-HMDS, предварительно обработанный спиртовым раствором КОН, с нанесенным на него в качестве разделяющей фазы Карбовакс 20М в количестве 15 % от массы твердого носителя.

Подготовку хроматографической колонки проводили следующим образом: хроматографическую стеклянную колонку промывали дистиллированной водой, ацетоном, толуолом, сушили и наполняли раствором гексаметилдисилазана в толуоле. Этим же раствором обрабатывали стекловату, используемую для удерживания насадки в колонке. Через 5-6 ч раствор сливали, колонку высушивали в потоке азота, а стекловату в сушильном шкафу при 100-110°C.

Подготовка твердой фазы. В фарфоровую чашку насыпали 2 г хроматона и заливали 60 мл 5% -ного раствора гидроксида калия в этаноле. Затем насадку нагревали на водяной бане до сыпучего состояния, при этом этиловый спирт испарялся. Далее насадку в фарфоровой чашке заливали 60 мл раствора Карбовакс-20М в хлороформе. Через некоторое время насадку высушивали при 100-110°C. Силанизированную стеклянную колонку наполняли подготовленным сорбентом (конец колонки, входящий в испаритель, оставляли пустым). Колонку подсоединяли к испарителю и кондиционировали в течение 10-12 ч без подсоединения к детектору при постепенном повышении температуры от 50 до 150°C и расходе газа-носителя 20 мл/мин. Подготовленную таким образом колонку охлаждали до комнатной температуры и подсоединяли к детектору хроматографа.

2. Условия газохроматографического анализа.

Газохроматографическое разделение смеси НДМГ, ДММГ, НДМА, ТМТ и ДМА проводилось при следующих оптимальных условиях:

- | | |
|------------------------------------------|---------------|
| - температура хроматографической колонки | - 80 °С |
| - температура испарителя | - 120 °С |
| - температура детектора | - 320°C |
| - скорость подачи газа-носителя (азот) | - 28 мл/мин |
| - скорость подачи водорода | - 16 мл/мин |
| - скорость подачи воздуха | - 150 мл/мин. |

Регистрация сигналов детектора и обсчет хроматограмм проводился с использованием программного комплекса «ЦветХром».

Объем пробы НДМГ, вводимой в колонку хроматографа, составлял 0,2 мкл.

Времена выхода компонентов определяли по подсадкам предварительно синтезированных индивидуальных веществ.

Времена их выхода:

ДМА – 18 сек,

НДМГ – 56 сек,

ДММГ - 58 сек,

ТМТ – 207 сек,

НДМА – 672 сек.

Для количественной оценки примесей в исходном техническом образце НДМГ и очищенном, использовали градуировочную зависимость.

3. Построение градуировочной зависимости

Градуировочную характеристику устанавливали методом абсолютной градуировки. Для приготовления градуировочных растворов использовали синтезированные ДМА, НДМА, ДММГ и ТМТ.

Градуировочные растворы готовили следующим образом:

- Приготовление градуировочной смеси № 1.

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 25 мл наливали 10-15 мл этилового спирта и микрошприцем вместимостью 10 мкл вносят по 20 мкл диметиламина, диметилметиленгидразина, нитрозодиметиламина и тетраметилтетразена. Содержимое колбы перемешивали и доводили до метки этиловым спиртом.

- Приготовление градуировочной смеси № 2.

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 25 мл наливали 10-15 мл этилового спирта и пипеткой вносили 8,5 мл градуировочной смеси №1. Содержимое колбы перемешивали и доводили до метки этиловым спиртом.

- Приготовление градуировочной смеси № 3.

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 25 мл наливали 10-15 мл этилового спирта и пипеткой вносили 8,5 мл градуировочной смеси № 2. Содержимое колбы перемешивали и доводили до метки этиловым спиртом.

Составы и концентрации градуировочных растворов приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2. – Составы и концентрации градуировочных растворов

№ раствора	Концентрации веществ в растворе, мг/л			
	ДМА	НДМА	ДММГ	ТМТ
1	0,0010	0,0013	0,0006	0,0006
2	0,0003	0,0009	0,0002	0,0002
3	0,0001	0,0006	0,0001	0,0001

После приготовления растворов записывали хроматограммы анализа каждой градуировочной смеси. Газохроматографический анализ растворов проводили при условиях описанных на странице 51. Для каждого компонента смеси регистрировали время удерживания и площади пиков. Измерение выполняли не менее трех раз. Типовая хроматограмма анализа градуировочной смеси для определения содержания ДМА, ДММГ, ТМТ, НДМА представлена на рисунке 2.2.

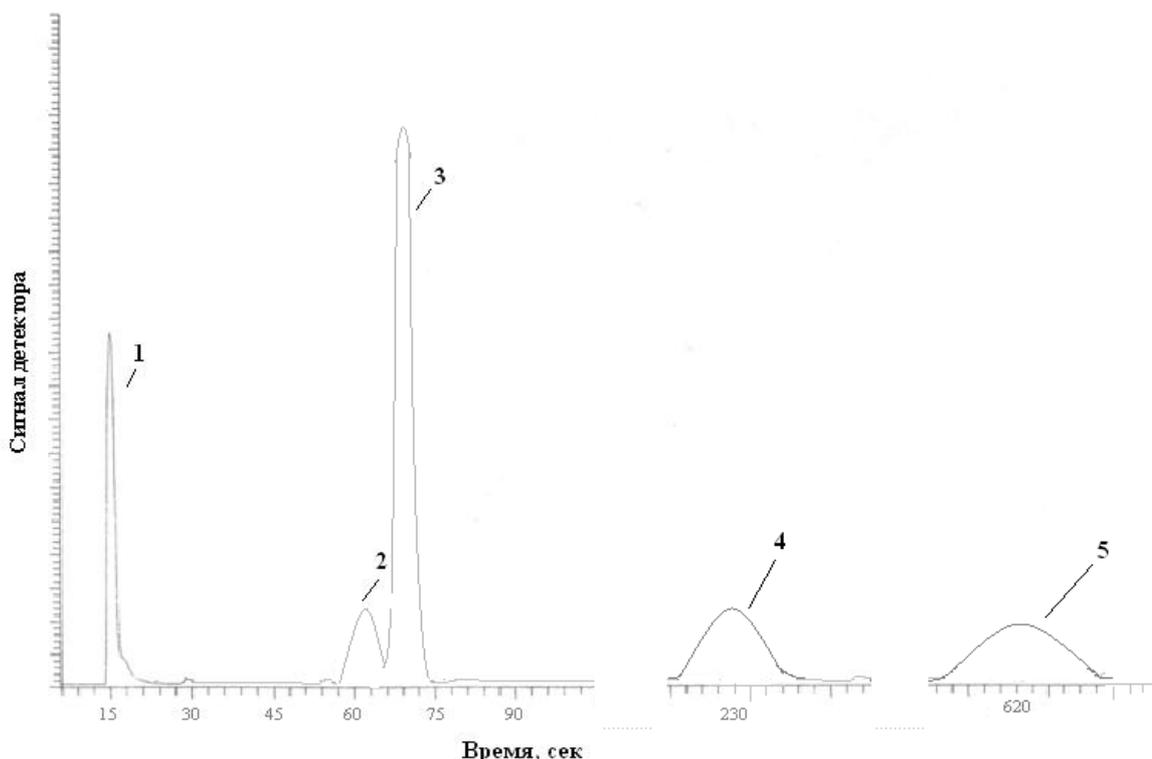


Рисунок 2.2. – Хроматограмма анализа градуировочной смеси
1 - ДМА; 2 - ДММГ; 3 – этиловый спирт; 4 – ТМТ; 5 – НДМА.

На полученной хроматограмме автоматически определяли высоту пика и по средним результатам измерений строили градуировочную характеристику. По средним результатам нескольких измерений рассчитывали градуировочный коэффициент по формуле:

$$K=C/S \quad (2.1.)$$

где C – концентрация определяемого компонента в смеси, мг/л;

S – площадь определяемого компонента, мВ*с.

4. Оценка точности анализа и предел обнаружения

В связи с тем, что исследования проводились путем проведения трех параллельных анализов, для обработки результатов химического анализа использовали распределение Стьюдента (t- распределение), которое связывает между собой три основные характеристики: ширину доверительного интервала, соответствующую ему вероятность и объем выборочной совокупности.

При обработке результатов анализа пользовались следующими формулами:

1.) Для выборки n-результатов рассчитывали среднее значение

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (2.2.)$$

2). Определение средней квадратичной погрешности серии измерений

$$S_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}} \quad (2.3.)$$

3). Нахождение границ доверительного интервала (абсолютная погрешность результата измерений)

$$\Delta x = t_{p,f} * S_{\bar{x}} \quad (2.4.)$$

$t_{p,f}$ – коэффициент Стьюдента (p– заданное значение доверительной вероятности, f – число проведенных измерений $f = n-1$)

4). Запись окончательного результата

$$X = \bar{x} \pm \Delta x \quad (2.5.)$$

5). Оценка относительной погрешности результата серии измерений

$$\varepsilon = \frac{\Delta x}{\bar{x}} * 100\% \quad (2.6.)$$

Правильность предложенного способа анализа ДММГ, НДМА, ДМА и ТМТ в образце НДМГ оценивали методом «введено-найдено» на примере введения в пробу раствора с известной концентрацией данных компонентов и последующим хроматографическим определением по методу, описанному на странице 51. Результаты представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.3. – Результаты определения ДММГ, НДМА, ДМА и ТМТ в спиртовом растворе НДМГ методом «введено-найдено».

Определяемое вещество	Введено, мг/л	Кол-во Измерений	Найдено, мг/л	Относительная погрешность, %
ДМА	0,68	3	0,65±0,06	9,2
ДММГ	0,33	3	0,34±0,04	11,8
НДМА	0,43	3	0,430±0,05	11,6
ТМТ	0,45	3	0,45±0,05	11,1

Воспроизводимость результатов хроматографического анализа оценивали путем проведения 5 параллельных измерений раствора с заданной концентрацией определяемого вещества газохроматографическим методом. Каждую пробу анализировали трижды и определяли площадь пика. По результатам рассчитывали относительное стандартное отклонение. Оно не превышает величину 0,15 в интервале концентраций от $8,9 \cdot 10^{-5}$ до 1,1 мг/л.

Кроме того в ходе работы были определены минимальные концентрации определяемых соединений в пробе НДМГ.

Разработанная методика позволяет достичь следующих минимально определяемых концентраций веществ, при вводе в хроматографическую колонку 0,2 мкл пробы:

$$C_{\min} (\text{ДМА}) = 8,9 \cdot 10^{-5} \text{ мг/л}$$

$$C_{\min} (\text{ДММГ}) = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ мг/л}$$

$$C_{\min} (\text{НДМА}) = 6,3 \cdot 10^{-4} \text{ мг/л}$$

$$C_{\min} (\text{ТМТ}) = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ мг/л}$$

В литературных источниках значения ПДК для каждого из вышеперечисленных компонентов в жидкой пробе НДМГ не обнаружены.

2.4. Очистка технического НДМГ методом релеевской дистилляции

Методы, применяемые для очистки веществ, разнообразны. Выбор метода определяется свойствами очищаемого вещества и природой отделяемых примесей.

Для получения веществ особой чистоты с успехом используются такие методы, как варианты простой перегонки, ректификации и молекулярной дистилляции. Все эти методы называются дистилляционными.

Несмотря на многообразие разработанных к настоящему времени способов дистилляции, все они основаны на использовании различия в составах разделяемой жидкой смеси и образующегося из нее пара. Это различие можно охарактеризовать величиной относительной летучести определяемого компонента, называемой в этом случае коэффициентом разделения.

Для оценки эффективности используемого метода, для выбора рациональной схемы и режима процесса, для оценки размеров разделительной аппаратуры необходимо знание коэффициентов разделения для разделяемых веществ.

Существует несколько экспериментальных методов определения коэффициента разделения, каждый из которых имеет свои преимущества и недостатки [109, 110].

Одним из наиболее точных и простых методов определения эффективного коэффициента разделения, является метод релеевской дистилляции (Метод Релея). Кроме того, преимуществами данного метода являются малое время эксперимента и относительная простота аппаратуры.

2.4.1. Аппаратура и техника эксперимента

Релеевскую дистилляцию НДМГ проводили на установке, схема которой изображена на рисунке 2.3.

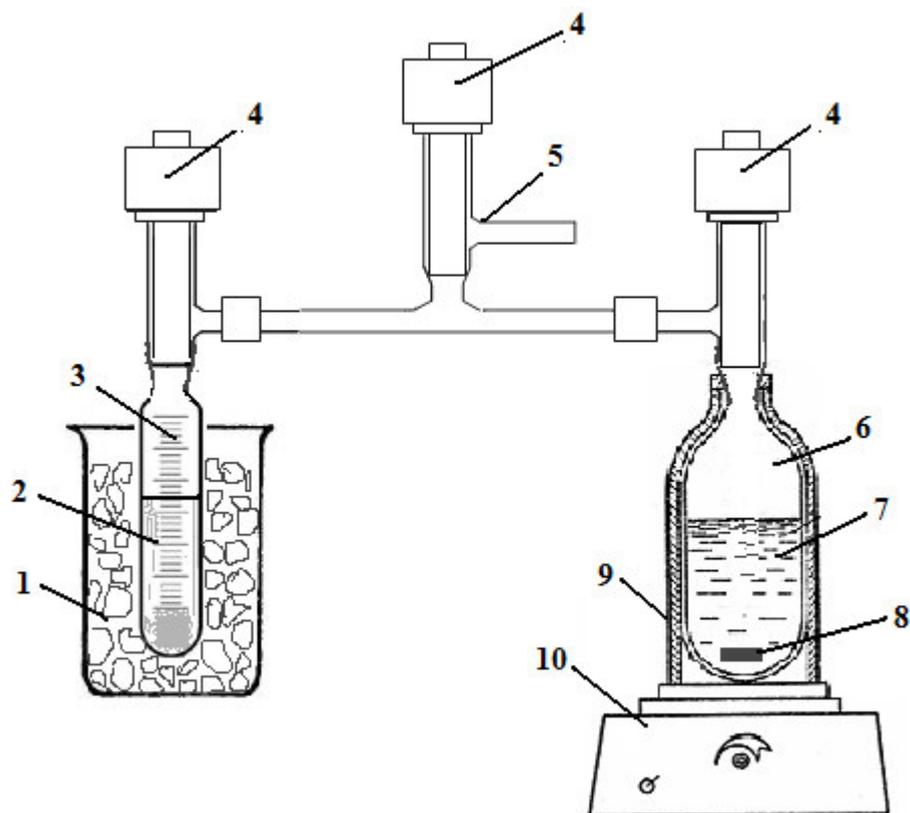


Рисунок 2.3. – Схема установки для проведения релейской дистилляции.

1 – стакан с охлаждающей смесью (льдом), 2 – конденсат, 3 – сборник конденсата, 4 – фторопластовые краны, 5 - стеклянный тройник, 6 – сосуд с исходным веществом (7), 8 – железный сердечник помещенный в тонкостенную стеклянную оболочку, 9 – нагреватель, 10 – магнитная мешалка.

Основными частями установки для проведения релейской дистилляции являются сосуд (6), в котором находится очищаемый образец НДМГ, колба для сбора очищенного вещества (3) и тройник (5) для присоединения к вакуумному насосу.

По условиям релейской дистилляции состав жидкости на поверхности испарения должен совпадать с составом жидкости в любой точке жидкой фазы, т.е. в ней должны отсутствовать концентрационные градиенты. Поэтому при проведении эксперимента применяли принудительное перемешивание. Благодаря перемешиванию жидкость не перегревается и происходит равномерное испарение. Для перемешивания НДМГ во время испарения использовалась магнитная мешалка (8), помещенная в тонкостенную стеклянную оболочку. Условия перемешивания мешалкой выбирались экспериментально. Скорость вращения составляла 30-40 оборотов в минуту.

Характер процесса контролировался визуально по изменению объема исходного вещества (НДМГ) в сосуде (6) и конденсата в сборнике (3). Сосуд с исходным веществом (6) и сборник конденсата (3) предварительно были прокалиброваны.

Эксперимент проводили следующим образом: в сосуд (6), снабженный нагревателем (9) и сердечником (8), вводили исходное вещество (технический НДМГ с содержанием основного вещества 86,7 % отн), закрывали фторопластовым краном (4). Затем сосуд (6) соединяли со сборником конденсата (3). С помощью форвакуумного насоса вакуумировали всю систему. Затем кран (4) на стеклянном тройнике закрывали. Сосуд с исходным веществом (6) оставляли при комнатной температуре, а сборник конденсата (3) помещали в стакан со льдом (1). Включали мешалку (10), и открывали краны (4) на сосуде (6) и сборнике (3) и начинали перегонку.

Скорость дистилляции НДМГ регулировалась нагревом сосуда с исходным веществом (6) и охлаждением сборника конденсата (3). При этом температура НДМГ в сосуде (6) составляла 20 °С, сборника (3) - 0°С.

Объем исходного НДМГ в сосуде (6) обычно составлял 4-5 мл. Перегонку осуществляли до остаточного количества НДМГ в сосуде (6) 0,1-0,5 мл.

Эксперимент по определению коэффициентов разделения НДМГ и его основных примесей проводили на установке, схема которой приведена на рисунке 2.4.

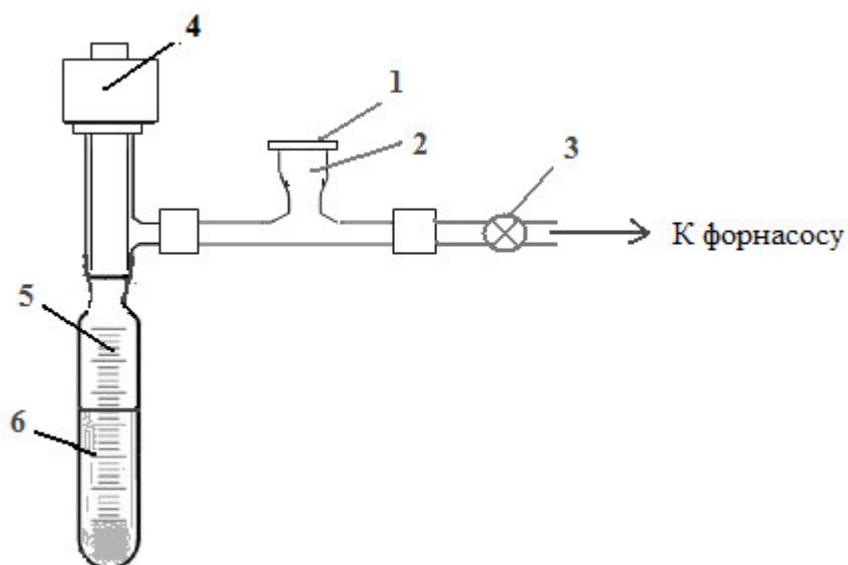


Рисунок 2.4. – Схема установки для определения коэффициентов разделения.

- 1 – пробка из силиконовой резины, 2 – стеклянный тройник, 3 – вакуумный кран, 4 - фторопластовый кран, 5 - ампула с пробой, 6 – проба НДМГ.

Исследование проводили следующим образом: в серию стеклянных ампул (5) с фторопластовыми кранами (4) помещали образцы чистого НДМГ с добавкой заданного количества, предварительно синтезированных и проверенных на содержание примесей, ДММГ, НДМА, ДМА и ТМТ. Закрывали ампулы и с помощью форвакуумного насоса откачивали из них остаточный воздух. Затем ампулы выдерживали при комнатной температуре и через каждые 30 минут отбирали пробы на анализ. Для этого ампулу подсоединяли к стеклянному тройнику (2) с пробкой из силиконовой резины (1). Стеклянный тройник (2) присоединяли к форвакуумному насосу через кран (3). Затем кран (3) открывали и откачивали из всех соединительных трубок воздух. После этого открывали фторопластовый кран (4) ампулы (5), выдерживали определенное время, для установления равновесия в системе и через прокалываемую пробку (1) отбирали газовую пробу на хромато-масс-спектрометрический анализ. Затем ампулу отсоединяли от стеклянного тройника (2), открывали фторопластовый кран (4), отбирали из нее жидкую пробу НДМГ (6) и снова анализировали.

2.4.2. Определение коэффициентов разделения примесей

Для того, что бы оценить эффективность релеевской дистилляции для очистки НДМГ, необходимо определить коэффициенты разделения для НДМГ и его основных примесей. Так первым этапом очистки было определение коэффициентов разделения для содержащихся в НДМГ примесей, таких как ДМА, НДМА, ДММГ, ТМТ.

Применительно к бинарной системе жидкость – пар, обозначая через x молярную долю примесного компонента в жидкости, а через y – молярную долю этого же компонента в равновесном с жидкостью паре, будем иметь [109]:

$$\alpha = \frac{y}{1-y} \div \frac{x}{1-x} \quad (2.7)$$

При этом принципиально неважно, какую из фаз считать в качестве первой; обычно это выражение составляют таким образом, чтобы коэффициент разделения α был больше единицы.

Чем больше α отличается от единицы, тем больше эффект разделения. Иногда пользуются величиной $(\alpha - 1)$, называемой коэффициентом обогащения. Если коэффициент обогащения равен нулю, то, как следует из выражения $y - x = (\alpha - 1) x (1 - y)$, разделение смеси не происходит, т.е. состав обеих равновесных фаз будет одинаков [109].

Для предельно разбавленных растворов исходную формулу можно упростить и записать в следующем виде [109]:

$$\alpha = y/x \quad (2.8.)$$

это соотношение характеризует процесс очистки, когда примесь концентрируется в паровой фазе. В том же случае, когда паровая фаза обедняется примесью, коэффициент разделения будет выражаться соотношением [109]:

$$\alpha = x/y \quad (2.9.)$$

Применение данных уравнений в расчетах определяется схемой проведения процесса очистки, построение которой зависит от природы отделяемой примеси.

В ходе эксперимента были получены значения коэффициентов разделения для каждого введенного в смесь соединения. Результаты анализа жидкой и газовой фаз, а так же значения коэффициентов разделения представлены в таблице 2.4.

Таблица 2.4. – Значения коэффициентов разделения для примесей в НДМГ

Вещество	Содержание, % отн.		А
	Жидкая фаза	Газовая фаза	
ДМА	1,22	17,87	14,65
ДММГ	1,69	0,61	2,77
НДМА	0,06	$< 1 \cdot 10^{-5}$	≈ 60
ТМТ	0,34	0,005	68

Коэффициент разделения для ДМА был рассчитан по формуле (2.7.). Так как ДММГ, НДМА и ТМТ в газовой пробе намного меньше, чем в жидкой, то расчет коэффициентов разделения для этих примесей проводился по формуле (2.9.).

Результаты, представленные в таблице 2.4. показывают, что значения коэффициентов разделения для определяемых компонентов лежат в пределах 2,77 - 68, что свидетельствует о возможности применения метода релеевской дистилляции для очистки образца НДМГ от вышеперечисленных примесей. В литературных источниках коэффициенты разделения для перечисленных соединений не обнаружены.

В ходе эксперимента по определению коэффициентов разделения, была выбрана оптимальная скорость испарения в процессе очистки НДМГ от примесей. Эксперимент проводился при различных скоростях разгонки.

На рисунке 2.5. представлена зависимость эффективного коэффициента разделения ДМА и НДМА от логарифма скорости дистилляции на примере НДМА и ДМА.

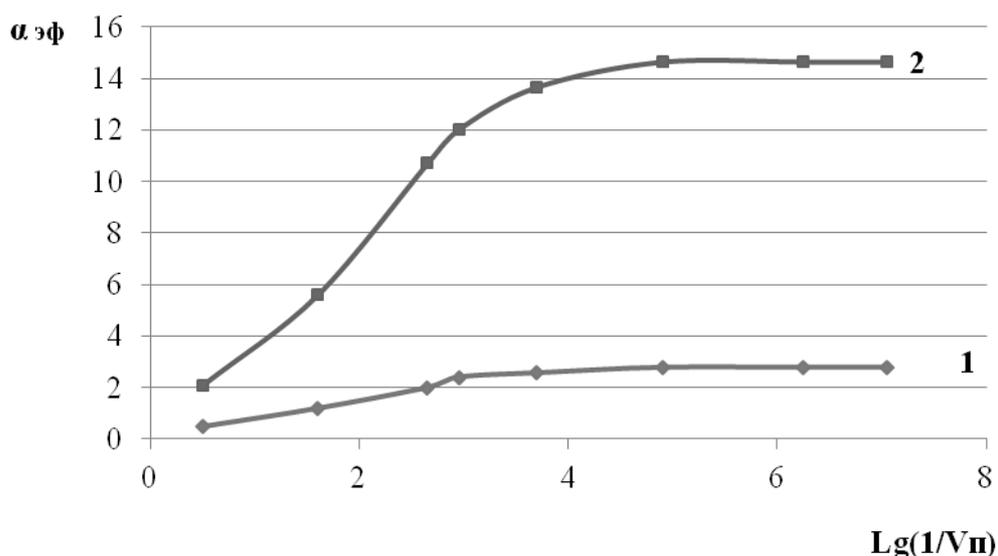


Рисунок 2.5. – Зависимость эффективного коэффициента разделения $\alpha_{эф}$ от скорости перегонки $V_{п}$. 1 – для НДМА, 2 – для ДМА.

Из результатов, представленных на рисунке 2.9. видно, что с уменьшением скорости испарения величина коэффициента разделения для ДМА возрастает в несколько раз, от 2 до 14. Из рисунка следует, что равновесное значение коэффициента разделения достигается при скорости испарения 0,0002 мл/с. Именно эта скорость была выбрана нами для проведения процесса очистки НДМГ.

2.4.3. Результаты газохроматографического анализа технического и очищенного образцов НДМГ

После того, как были определены коэффициенты разделения и оптимальная скорость перегонки, провели релеевскую дистилляцию технического НДМГ. Полученные образцы технического и очищенного НДМГ проанализированы на количественное содержание в них ДМА, ДММГ, НДМА и ТМТ газохроматографическим методом.

Результаты газохроматографического анализа, характеризующие чистоту исходного и полученного методом релеевской дистилляции образца НДМГ, представлены в таблице 2.5.

Таблица 2.5. – Количественное содержание примесей в исходном и очищенном образце НДМГ (по данным газохроматографического анализа)

Наименование соединения	Содержание, % об.	
	Исходный образец НДМГ	Очищенный образец НДМГ
ДМА	11,05 ±1,40	0,04±0,005
ДММГ	1,04±0,01	0,27±0,015
НДМА	0,7±0,05	< 6,3*10 ⁻⁴
ТМТ	0,42±0,05	< 1,1*10 ⁻⁴

По данным, представленным в таблице 2.5., можно сделать вывод, что в ходе релеевской дистилляции чистота НДМГ была доведена до 99,68 %.

Кроме того, жидкий остаток в ампуле-концентрате после проведения релеевской дистилляции так же был проанализирован хромато-масс-спектрометрическим методом.

На рисунках 2.6. и 2.7. приведены хромато-масс-спектрограммы очищенного НДМГ и оставшегося концентрата примесей после разгонки НДМГ.

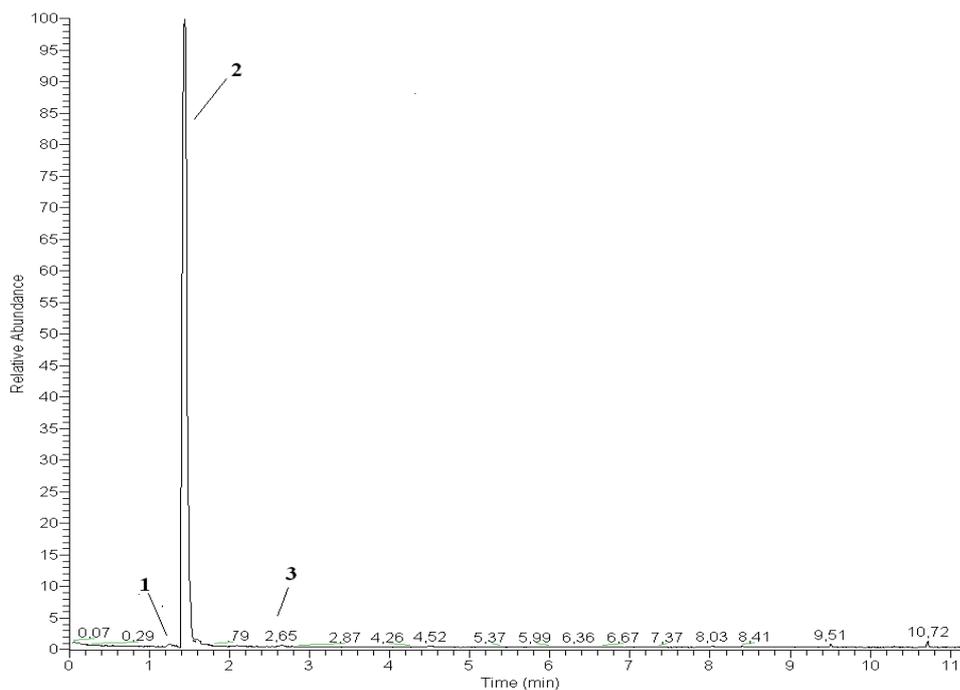


Рисунок 2.6. – Хромато-масс-спектрограмма очищенного НДМГ.

Идентифицированные компоненты: 1 - диметиламин; 2 – НДМГ; 3 – диметилметилэнолгидразин.

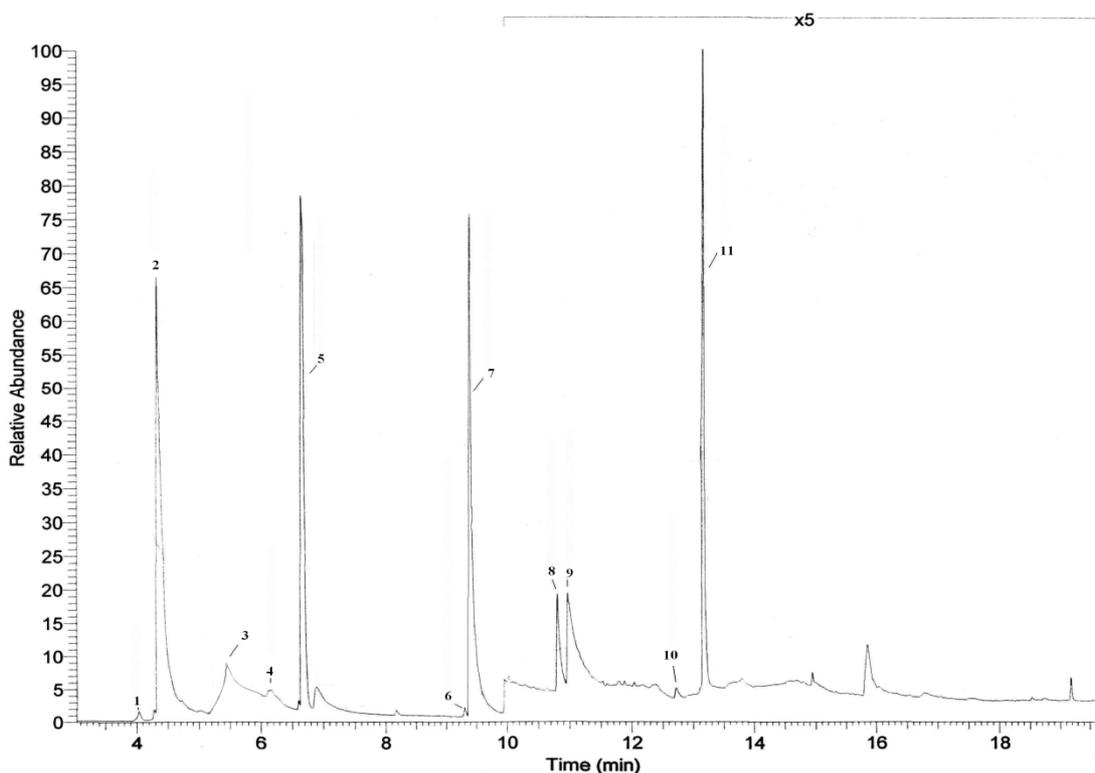


Рисунок 2.7. – Хромато-масс-спектрограмма концентрата примесей после испарения НДМГ.

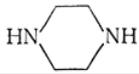
Идентифицированные компоненты: 1- метиламин; 2 – диметиламин; 3 – НДМГ, 4 – триметилгидразин, 5 – диметилметиленгидразин, 6 – диметилгидразон уксусного альдегида, 7 – диметилгидразон ацетона, 8 – нитрозодиметиламин, 9 – метилгидразон ацетона, 10 – метилдиметилкарбомат, 11 – тетраметилтетразен.

Результаты хромато-масс-спектрометрического анализа концентрата примесей после перегонки НДМГ, т.е. времена удерживания и основные линии в масс-спектрах обнаруженных компонентов, приведены в таблице 2.6.

Таблица 2.6. – Состав примесей, содержащихся в НДМГ после разгонки (в остатке).

№ п/п	Компонент	Структурная формула	Массовые числа характеристических ионов
1	Триметиламин	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	<u>59</u> , 58 , 42, 44
2	Диметиламин	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	45, 44 , 42, 43
3	Триметилгидразин	$(\text{CH}_3)_2\text{NNCH}_3$	<u>74</u> , 59 , 42, 30
4	Диметилметиленгидразин	$(\text{CH}_3)_2\text{NNCH}_2$	72 , 71, 57, 42
5	Тетраметилметилендиамин	$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	102
6	Диметилацетамид	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)_2$	<u>87</u> , 58, 44, 43 , 42
7	Диметилгидразон уксусного альдегида	$(\text{CH}_3)_2\text{NNCHCH}_3$	86 , 85, 71, 44, 42

Продолжение таблицы 2.6.

№ п/п	Компонент	Структурная формула	Массовые числа характеристических ионов
8	Диметилендиамин		88
9	Диметиламиноацетон	$(\text{CH}_3)_2\text{NOCH}_3$	101
10	Диметилгидразон ацетона	$(\text{CH}_3)_2\text{NNCH}(\text{CH}_3)_2$	100 , 85, 44
11	Нитрозодиметиламин	$(\text{CH}_3)_2\text{NNO}$	74 , 42, 43
12	Диметиламиноацетонитрил	$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CN}$	84
13	Диметилгидразон пропаналя	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCHNCH}_3$	100
14	Диметилформаид	$(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$	73, 44, 42, 58
15	Метилдиметилкарбомат	$(\text{CH}_3)_2\text{NCHOCH}_3$	103
16	Тетраметилтетразен	$(\text{CH}_3)_2\text{NNNN}(\text{CH}_3)_2$	116 , 72, 43, 42
17	Диметилендиамин	$\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_3$	88
18	Гидразин 1,1-диметил-2-пропил	$\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2$	102

Из таблицы 2.6. видно, что исходный НДМГ содержит большой ряд примесей, которые могут влиять на его физико-химические свойства, в частности устойчивость. Методом Релевской дистилляции удалось сконцентрировать труднолетучие примеси, содержащиеся в НДМГ и определить их качественный состав.

2.5. Газохроматографическое определение НДМГ, НДМА и ДМА в атмосферном воздухе и воздухе рабочей зоны

Согласно нормативным документам по контролю НДМГ и продуктов его превращения в атмосферном воздухе и воздухе рабочей зоны сотрудниками лаборатории «Прикладной химии и экологии» НИИ химии ННГУ им. Н.И. Лобачевского в Центре ликвидации межконтинентальных баллистических ракет «Суроватиха» проводится контроль содержания таких соединений, как НДМГ, ДМА и НДМА. Из приведенного в параграфе 1.8 литературного обзора видно, что ранее разработанные методики по определению НДМГ, НДМА и ДМА в воздухе осложнены пробоподготовкой. Последняя основана на реагентном методе перевода НДМГ, НДМА и ДМА в удобную для определения аналитическую

форму. Кроме того отсутствует метод для одновременного определения компонентов из одной пробы.

Для повышения экспрессности анализа нами была предложена методика одновременного отбора и анализа НДМГ, НДМА и ДМА и использован оригинальный (по сравнению с реагентным) способ пробоподготовки, основанный на газовой экстракции [111].

Обоснование выбора газохроматографического метода для определения НДМГ, НДМА и ДМА

В основу разрабатываемой аналитической методики была положена следующая идея: загрязненные пробы воздуха отбираются в сорбционные трубки, смоченные 15 % раствором серной кислоты, затем трубки промываются 3 мл воды. На анализ отбирают 2 мл смыва и помещают его в пенициллиновый флакон с КОН, в результате чего НДМГ и его дочерние продукты переходят в паровую фазу, которая отбирается на анализ.

Для анализа следовых количеств НДМГ, НДМА и ДМА был выбран метод газовой хроматографии.

Преимущества газовой хроматографии для выполнения этой задачи очевидны:

- Высокая чувствительность современных детекторов к органическим веществам позволяет проводить определение на уровне довольно низких концентраций;
- Газовая хроматография – эффективный способ разделения азотсодержащих соединений таких как НДМГ, НДМА, ДМА;
- Современная хроматографическая аппаратура может быть укомплектована всеми необходимыми дополнительными устройствами для осуществления отбора пробы воздуха и определения количества НДМГ, НДМА и ДМА в едином комплексе, управляемом в автоматическом режиме по программе с персонального компьютера.

Для определения содержания НДМГ, НДМА и ДМА в атмосферном воздухе, воздухе рабочей зоны и вентиляционных выбросах необходимо реализовать:

1. Отбор пробы воздуха. Для этого определенный объем воздуха прокачивается через ловушку наполненную сорбентом, где концентрируются НДМГ и его производные;
2. Подготовку пробы для газохроматографического анализа. При этом происходит перевод пробы в аналитическую (газовую) форму;
3. Ввод пробы в хроматографическую колонку;
4. Хроматографическое разделение компонентов смеси (НДМГ, НДМА, ДМА). По времени удерживания характеристических хроматографических пиков устанавливается наличие интересующих нас компонентов;
5. Определение содержания НДМГ, НДМА, ДМА в пробе;

Для разработки подобной методики была осуществлена следующая последовательность исследований:

- изучение имеющейся литературной информации о методах определения НДМГ, НДМА, ДМА в атмосферном воздухе, воздухе рабочей зоны и вентиляционных выбросах;
- выбор условий отбора проб (время, скорость);
- выбор условий пробоподготовки пробы для газохроматографического анализа;
- выбор условий разделения компонентов в хроматографической колонке;
- калибровка хроматографа по характеристическим компонентам;
- выбор условий пробоотбора и подготовки пробы к анализу;
- определение предела обнаружения определяемых соединений по предложенной методике.

Важное место в анализе объектов окружающей среды занимает пробоотбор и пробоподготовка. Особенность анализа НДМГ, НДМА и ДМА состоит в том, что они являются неустойчивыми соединениями по отношению к влаге и кислороду. При отборе и подготовке проб к анализу необходимо сохранять

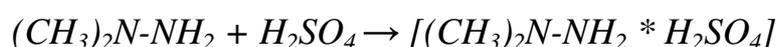
природу веществ и концентрации, которыми они представлены на момент отбора проб. Одновременно, при проведении анализа желательно избавиться от летучих органических примесей, присутствующих в воздухе и мешающих определению рассматриваемых токсикантов.

В основном, все эти условия были учтены в нашей работе при разработке методики анализа смеси НДМГ, НДМА и ДМА.

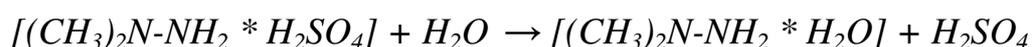
Работа выполнялась на газовом хроматографе «Цвет-800», снабженным селективным к азотсодержащим соединениям – термоионным детектором. Разделение газовой смеси осуществлялось в стеклянной колонке (длина 2 м, внутренний диаметр 3 мм). В качестве сорбента использовался Хроматон N-AW-HMDS, предварительно обработанный спиртовым раствором КОН с нанесенным на него в качестве разделяющей фазы Карбовакс 20 М в количестве 15 % от массы твердого носителя.

Для отбора воздушных проб использовали стандартные стеклянные трубки СТ-212, наполненные стеклянной крошкой (0,5-1 мм) с нанесенной на них пленкой 15%-го раствора H_2SO_4 .

При прохождении через слой сорбента НДМГ, содержащийся в воздухе, реагирует с серной кислотой в результате чего образуется сульфат диметилгидразина – нелетучее, устойчивое соединение. НДМГ, содержащийся в пробах воздуха, надежно фиксируется в пробоотборнике, сохраняясь в солевой форме в неизменном виде длительное время. Процесс хемосорбции, на примере НДМГ, может быть представлен следующей реакцией:



После отбора проб воздуха сорбционные трубки обрабатывают 3-мя см³ дистиллированной воды. 2 см³ промывных вод помещают в герметичные флаконы со щелочью (КОН) и выдерживают в течение 15 мин при 80°С. Большой избыток КОН берется для предотвращения образования гидразингидрата. Протекающие при этом процессы можно представить, на примере НДМГ, в виде следующих реакций:





В газовой фазе анализируемые компоненты находятся в своей аналитической форме – в виде летучих соединений. Для хроматографического анализа из флакона отбирают 1 см³ газовой фазы.

Выбор условий отбора проб воздуха для последующего определения содержания НДМГ, НДМА и ДМА

Для отбора проб воздуха использовали стандартные стеклянные трубки СТ-212, наполненные стеклянной крошкой (гранулами) (0,5-1 мм). Сорбционную трубку концом с гранулами опускали в 15% раствор серной кислоты на высоту слоя гранул. Затем трубку вынимали из раствора и излишки последнего выдували с помощью груши. Трубку тщательно обтирали и заглушали с обоих концов. Подготовленные сорбционные трубки могут храниться 14 суток.

Отбор проб осуществляли следующим образом: с подготовленных сорбционных трубок снимали заглушки и подсоединяли свободным концом к аспиратору при помощи силиконовых шлангов, конец с гранулами оставляли открытым.

В зависимости от места контрольной точки отбирают разные объемы проб воздуха. При этом в рабочей зоне достаточно отобрать 100 литров воздуха, при скорости 2,5 л/мин. Для определения ДМА, НДМГ и НДМА в атмосферном воздухе населенных мест, через две последовательно соединенные трубки пропускают 500 л с той же скоростью. Увеличение объема пробы объясняется более низким содержанием анализируемых компонентов (значениями ПДК) в атмосферном воздухе, особенно в населенных пунктах контроля.

При прохождении воздуха через слой стеклянных гранул с нанесенной на них пленкой серной кислоты несимметричный диметилгидразин и другие аминные соединения реагируют с H₂SO₄ с образованием нелетучих, устойчивых сульфосолей. Эффективность улавливания токсикантов в трубках зависит от скорости продувания воздуха.

Нами была исследована возможность сорбции НДМГ, ДМА, НДМА одновременно в одной трубке. Полнота сорбции определяемых компонентов из воздуха изучалась на установке схема которой представлена на рисунке 2.8.

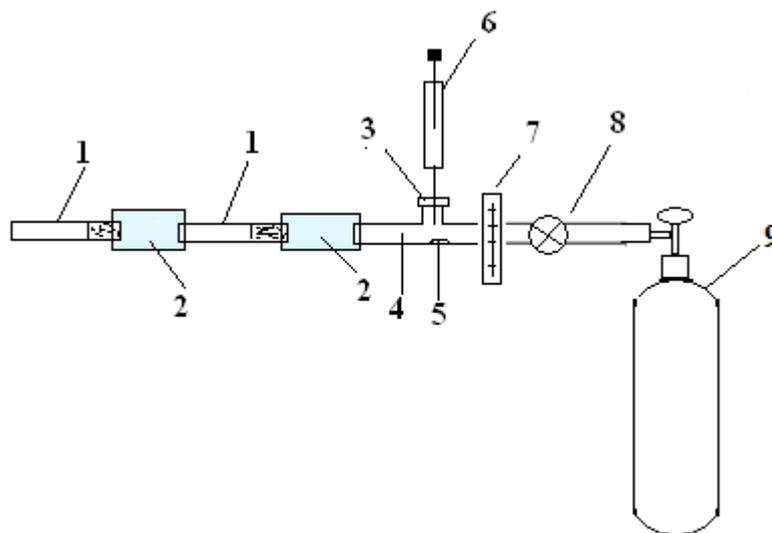


Рисунок 2.8. – Схема установки для изучения сорбции НДМГ и его примесей поглотителем. 1 – трубки марки СТ-212, 2 – соединительные шланги из силиконовой резины, 3 – патрубок с силиконовой пробкой, 4 – приемное устройство для анализируемого образца, 5 – капля раствора НДМГ, НДМА и ДМА в гексане, 6 - шприц для ввода пробы, 7 – ротаметр-индикатор скорости газа-носителя, 8 – кран для регулировки скорости подачи газа-носителя, 9 – баллон с газом-носителем (аргоном).

Для изучения сорбции НДМГ, НДМА и ДМА в сорбционных трубках, был приготовлен раствор данных соединений в гексане с заданной концентрацией.

Эксперимент проводили следующим образом: в приемное устройство (4) через герметизированный силиконовой пробкой патрубок (3) шприцом (6) подавали раствор (5). Концентрация НДМГ в растворе составляла $8,14 \cdot 10^{-4}$ мг/мл., НДМА – $7,36 \cdot 10^{-4}$ мг/мл, ДМА – $4,76 \cdot 10^{-4}$ мг/мл. Приемное устройство (4) для образца с одной стороны соединялось при помощи силиконовых шлангов (2) с двумя последовательно установленными поглотительными трубками (1). С другой стороны устройство (4) было присоединено к ротаметру-индикатору скорости газа-носителя (7). Последний соединялся с баллоном с газом-носителем (9) через кран (8). После поступления пробы в устройство (4) открывали баллон с газом-носителем (аргоном) (9) и проводили продувку. Скорость газа регулировалась краном (8), а оценивалась по ротаметру (7).

На рисунке 2.9. и в таблице 2.7. приведены результаты исследования скорости поглощения НДМГ, НДМА и ДМА в сорбционных трубках на примере НДМГ.

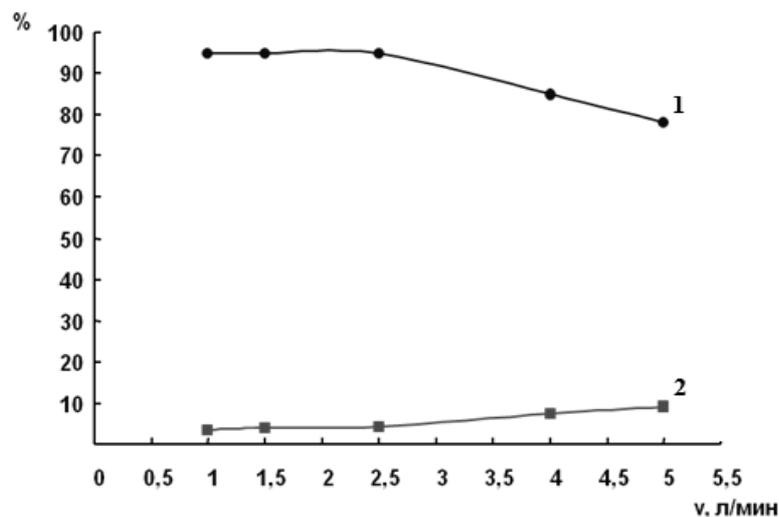


Рисунок 2.9. – Зависимость изменения степени поглощения НДМГ в сорбционных трубках от скорости газового потока.

% - процент поглощенного НДМГ от введенного количества. V, л/мин – скорость газаносителя (аргона), кривая 1 – поглощение НДМГ в первой трубке, кривая 2 – поглощения во второй трубке.

Таблица 2.7. – Результаты исследования скоростей поглощения НДМГ в сорбционных трубках.

Скорость, л/мин	Площади пиков, ед. пл.	Количество поглощенного НДМГ, мг *10 ⁻⁴	Относительная погрешность, %
1	0,10	1,64	29
	0,15	2,46	
	0,20	3,28	
	0,18	2,95	
	0,11	1,81	
	Среднее 0,15	Среднее 2,46	
2,5	0,42	6,89	3,5
	0,40	6,56	
	0,44	7,22	
	0,42	6,89	
	0,41	6,73	
	Среднее 0,42	Среднее 6,86	
5	0,38	6,24	9,7
	0,35	5,74	
	0,40	6,56	
	0,44	7,22	
	0,44	7,22	
	Среднее 0,40	Среднее 6,60	

На примере НДМГ, было установлено, что максимальная сорбция этого вещества, соответствующая не менее чем 95 %, достигается при скорости воздушного потока через сорбционные трубки не превышающей 2,5 л/мин. Изменение степени поглощения НДМА и ДМА происходит аналогичным образом. Таким образом для данной методики оптимальной скоростью поглощения НДМГ, НДМА и ДМА из воздуха была выбрана скорость равная 2,5 л/мин.

Выбор условий подготовки пробы для газохроматографического анализа

При отборе проб воздуха анализируемые примеси (НДМГ, НДМА, ДМА) концентрируются в сорбционной трубке в виде сульфосолей аминов. Для проведения газохроматографического анализа необходимо перевести их в аналитическую форму. Для этого в пенициллиновые флаконы с КОН, вносят водные смывы с трубок и выдерживают в термостате определенное время. При этом анализируемые соединения в водном растворе переходят в аминную форму. Амины, в отличие от сульфосолей являются летучими соединениям и в пенициллиновом флаконе устанавливается равновесие между твердой и газовой фазами. Газовую фазу отбирают и вводят в хроматограф.

Необходимую массу КОН, достаточную для нейтрализации H_2SO_4 , определяли экспериментально. Для этого в пенициллиновые флаконы помещали от 1 до 12 г твердого гидроксида калия. В каждый из флаконов вводили по 2 мл стандартного раствора НДМГ в 1,5 %-ном растворе серной кислоты. Термостатирование проб проводили в течение 15 минут при температуре 80°C. Установлено, что оптимальное количество КОН составляет 10-11 г (рисунок 2.10.). Такое достаточно большое количество КОН необходимо не только для нейтрализации серной кислоты, но и для связывания воды.

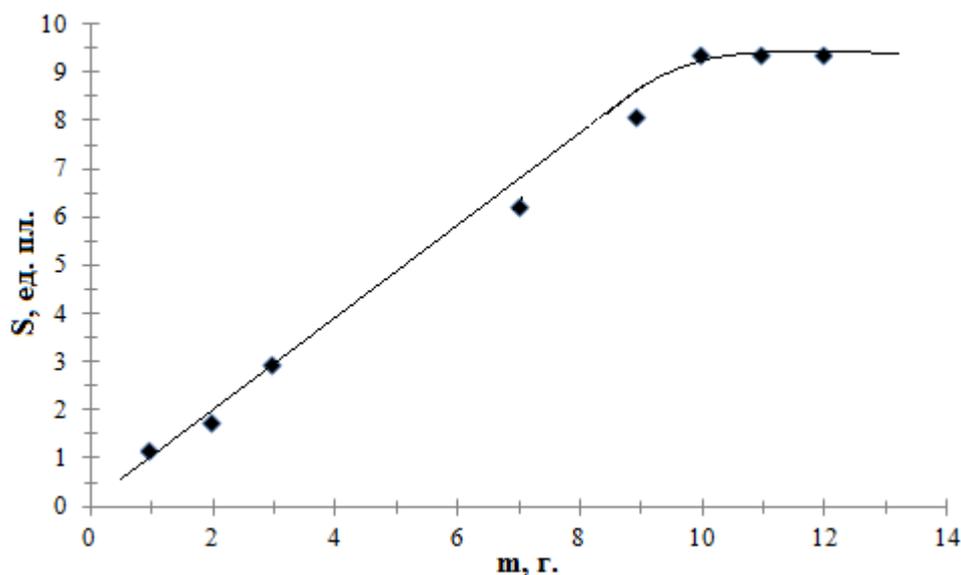


Рисунок 2.10. – Зависимость площадей хроматографических пиков НДМГ от массы КОН, внесенной в пенициллиновый флакон.

S – площадь хроматографического пика НДМГ, ед. пл.,
 m – количество КОН внесенное в пенициллиновый флакон, г.

Для определения времени достаточного для завершения реакции была проведена серия экспериментов.

В несколько пенициллиновых флаконов, наполненных твердой гидроокисью калия вносили по 2 мл стандартного раствора НДМГ в серной кислоте с концентрацией НДМГ $0,02 \text{ мг/см}^3$. Флаконы герметизировались и выдерживались в термостатирующем шкафу при 80°C в течение 5, 10, 15, 25 и 30 минут. Затем отобранная газовая фаза анализировалась хроматографическим методом. Зависимость площади аналитического пика НДМГ от времени термостатирования пробы приведена на рисунке 2.11.

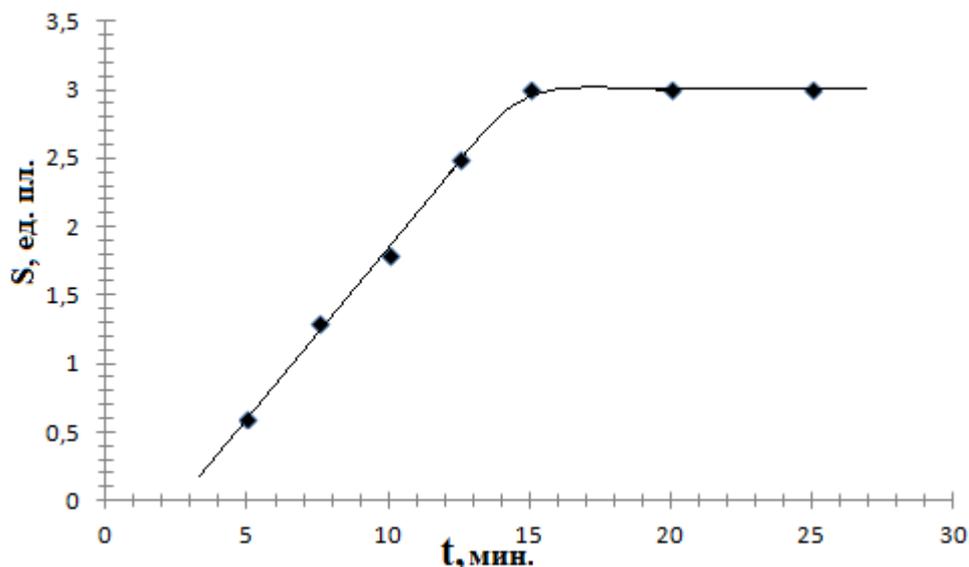


Рисунок 2.11. – Зависимость площадей хроматографических пиков НДМГ от времени термостатирования пробы в пенициллиновом флаконе.

S – площадь хроматографического пика НДМГ, ед. пл.,
t – время выдерживания пробы в термостатируемом шкафу, мин.

Из приведенного графика видно, что оптимальное время требуемое для завершения реакции в пенициллиновом сосуде составляет 15 минут.

Выбор условий разделения определяемых соединений

Работа выполнялась на газовом хроматографе «Цвет-800». Описание прибора, условий газохроматографического анализа а так же порядок подготовки хроматографической колонки и твердой фазы описаны в пункте 2.3. на странице 51 данной работы.

Объем газовой пробы вводимой в колонку хроматографа составлял 1 см³.

При выбранных условиях были определены времена удерживания индивидуальных компонентов, они составляют: для ДМА- 14 сек.; для НДМГ – 62 сек.; для НДМА – 660 сек. На рисунке 2.12. представлена хроматограмма искусственно приготовленной смеси НДМГ, НДМА и ДМА.

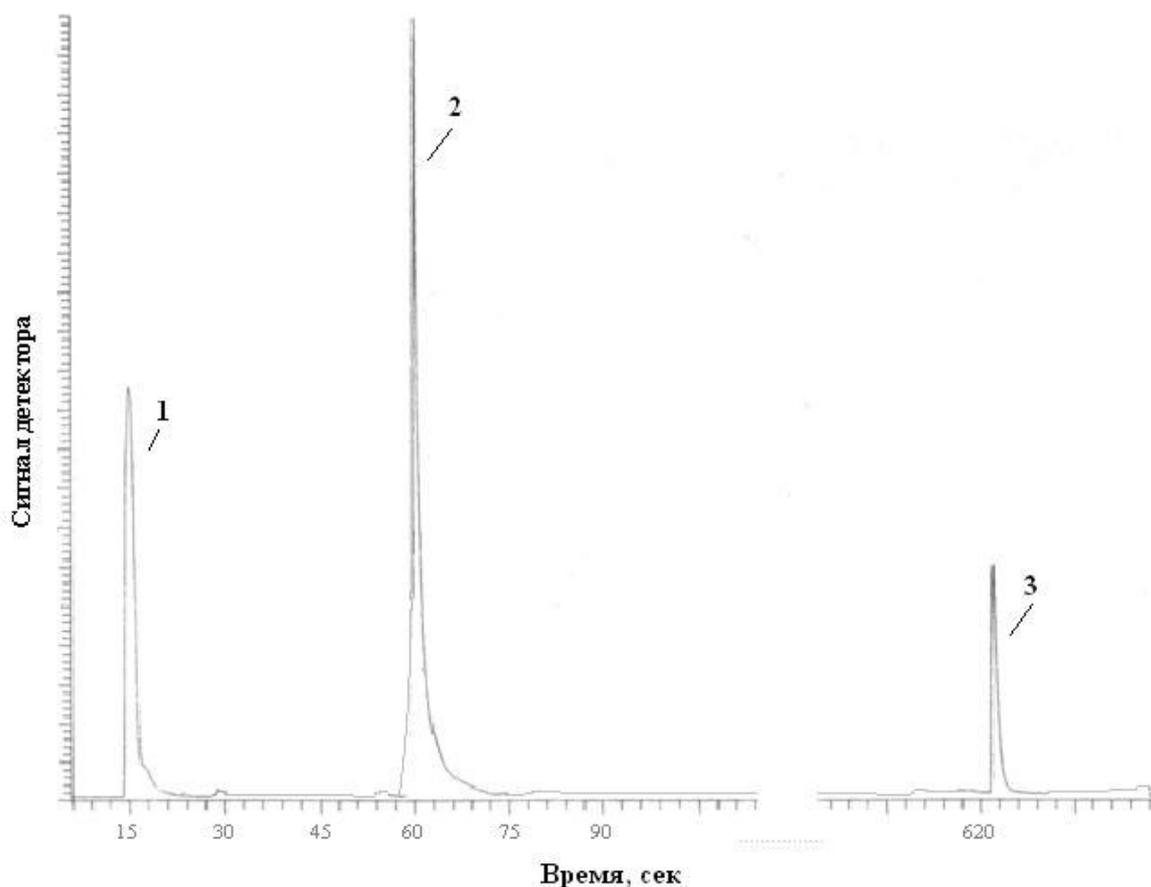


Рисунок 2.12. – Хроматограмма смеси НДМГ, НДМА и ДМА.
1 – ДМА, 2 – НДМГ, 3 – НДМА.

Построение градуировочной зависимости и определение предела обнаружения

Для построения градуировочной зависимости использовались синтезированные нами образцы НДМА, ДМА и очищенный НДМГ.

Для оценки содержания анализируемых компонентов в пробе применялся метод абсолютной градуировки. График строился в координатах площадь пика (мВ*сек.) – концентрация вещества (мг). Для каждого компонента готовили серию растворов. Каждая серия состояла из 5 растворов с концентрациями компонента от 0,0005 до 0,1 мг/мл. Градуировочные растворы готовили в мерных колбах вместимостью 100 см³. Объем колб доводили до метки 1,5% раствором серной кислоты. Для каждого компонента (НДМГ, НДМА, ДМА) строили свою градуировочную зависимость.

В пенициллиновый флакон, заполненный 10±0,5 г гидроксида калия, вводили 2 мл. градуировочного раствора. Затем флакон закрывали резиновой

пробкой с прокладкой из фторопластовой пленки, надевали алюминиевый колпачок и обжимали прессом (либо использовали герметизирующее устройство). Встряхивали флакон несколько раз, помещали в термостат и выдерживали 15 мин при температуре 80°C. На анализ из флакона отбирали 1 см³ газовой фазы шприцем, предварительно прогретым до 80°C. Образец анализировали трижды.

На полученной хроматограмме автоматически определялась площадь пика и по средним результатам измерений строили градуировочные прямые, представленные на рисунках 2.13. – 2.15.

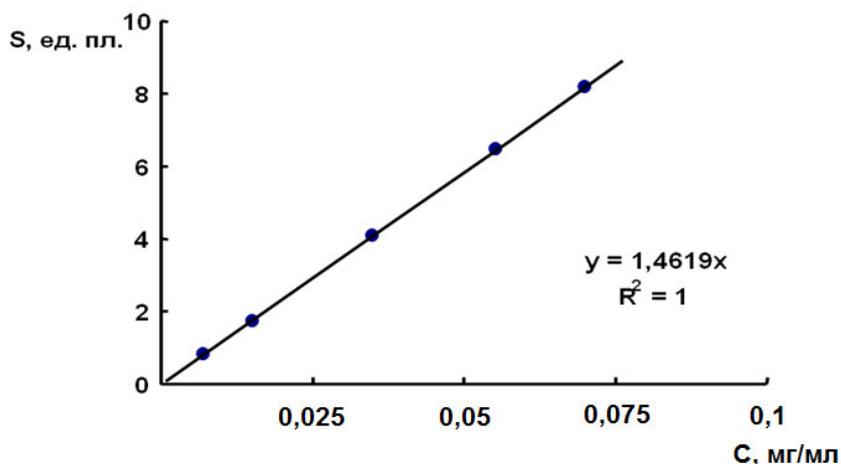


Рисунок 2.13. – Зависимость сигнала детектора от концентрации НДМГ в растворе

S – площадь хроматографического пика НДМГ, ед. пл.,
 C – концентрация НДМГ в растворе, мг/мл.

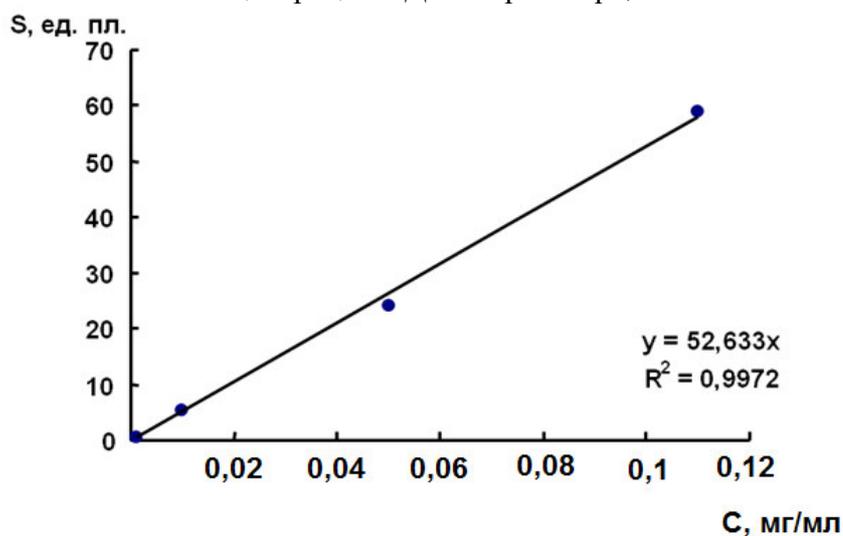


Рисунок 2.14. – Зависимость сигнала детектора от концентрации ДМА в растворе.

S – площадь хроматографического пика ДМА, ед. пл.,
 C – концентрация ДМА в растворе, мг/мл.

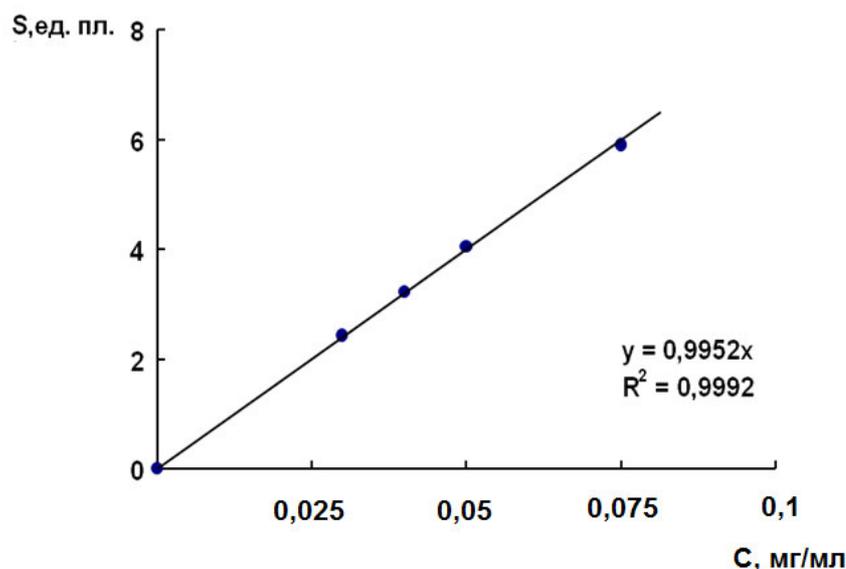


Рисунок 2.15. – Зависимость сигнала детектора от концентрации НДМА в растворе
 S – площадь хроматографического пика НДМА, ед. пл.,
 C – концентрация НДМА в растворе, мг/мл.

Путем разбавления градуировочных растворов для НДМГ, НДМА и ДМА были определены минимально определяемые концентрации. При отборе 100 л пробы воздуха ,они составляют:

$$C (\text{НДМГ}) = 3 \cdot 10^{-4} \text{ мг/м}^3$$

$$C (\text{НДМА}) = 3 \cdot 10^{-5} \text{ мг/м}^3$$

$$C (\text{ДМА}) = 2 \cdot 10^{-6} \text{ мг/м}^3$$

В связи с высокой реакционной способностью определяемых соединений был проведен эксперимент по определению длительности хранения исходных, рабочих и стандартных растворов. Сернокислые растворы НДМГ, НДМА и ДМА с заданной концентрацией анализировались через 1 ч, 3 ч, 24 ч и 48 ч газохроматографическим методом. По градуировочному графику была рассчитана концентрация данных соединений и определен процент разложения в заданный промежуток времени. Результаты представлены в таблице 2.8.

Таблица 2.8. – Изменение концентрации НДМГ, НДМА, ДМА от времени хранения рабочих растворов.

Определяемое вещество	Содержание вещества, %				
	Исходная проба	Время выдерживания			
		1 ч.	3 ч.	24 ч.	48 ч.
НДМГ	100	99	99	97	92
НДМА	100	99	98	96	91
ДМА	100	99	98	92	88

Срок хранения исходных, рабочих и стандартных растворов не должен превышать 1 сутки.

Проверка правильности определения НДМГ, НДМА и ДМА методом «введено-найдено» и расчет ошибки определения

Так как несимметричный диметилгидразин и продукты его разложения являются весьма реакционноспособными и токсичными соединениями, смоделировать искусственную газовую смесь для подтверждения правильности, предлагаемого нами метода, является сложной задачей. Поэтому проверку правильности определения НДМГ, НДМА и ДМА в атмосферном воздухе оценивали путем введения растворов с известной концентрацией данных компонентов в сорбционные трубки и последующим хроматографическим определением по методу, описанному на страницах 75-76. Результаты представлены в таблице 2.9.

Таблица 2.9. – Результаты проверки правильности определения НДМГ, НДМА, ДМА.

Определяемое вещество	Введено, мг/мл	Найдено, мг/мл	Относительная погрешность, %
НДМГ	0,01	0,0095±0,0007	7,5
НДМА	0,001	0,00095±0,00008	8,5
ДМА	0,02	0,0190±0,0012	6,0

Воспроизводимость результатов хроматографического анализа оценивали путем расчета относительного стандартного отклонения из 5 параллельных измерений. Оно не превышает величину 0,15.

Кроме того, правильность результатов оценивали путем сравнения с результатами анализа исследуемых растворов фотометрическим методом по методу, описанному в источнике [103]. Сравнение приведено на примере НДМГ.

В таблице 2.10. представлены результаты фотометрического и газохроматографического анализа атмосферного воздуха на содержание НДМГ. Из данных представленных в таблице можно сделать вывод, что результаты находятся в удовлетворительном согласии.

Таблица 2.10. – Сравнение результатов фотометрического и газохроматографического определения полноты извлечения НДМГ из 100 л воздуха.

Определяемый компонент	Содержание, мг/м ³	
	Фотометрический метод анализа	Газохроматографический метод анализ
НДМГ	0,0003 ± 0,000029	0,00029 ± 0,000021
	0,00027 ± 0,000026	0,00025 ± 0,000018
	0,00027 ± 0,000026	0,00027 ± 0,000020
	0,00031 ± 0,000030	0,00031 ± 0,000023
	0,00028 ± 0,000027	0,00028 ± 0,000021

По разработанной методике проведены анализы проб воздуха на содержание НДМГ, НДМА, ДМА в центре ликвидации межконтинентальных баллистических ракет в Суроватихе в период отсутствия и проведения работ по уничтожению изделий. Результаты приведены в таблицах 2.11. – 2.14.

Таблица 2.11. – Результаты анализа проб воздуха отобранных в центре ликвидации ракет в Суроватихе, (мг/м³) [112-115].

Название вещества	Атмосферный воздух (Санитарно-защитная зона)	Воздух рабочей зоны (воздух промплощадки около здания №35 источника 0010)	Вентиляционные выбросы из корпуса уничтожения ракет
НДМГ	< 1*10 ⁻⁵	< 1*10 ⁻⁵	< 1*10 ⁻⁵
НДМА	< 1,5*10 ⁻⁵	< 1,5*10 ⁻⁵	< 1,5*10 ⁻⁵
ДМА	< 1*10 ⁻⁶	< 1*10 ⁻⁶	< 1*10 ⁻⁶

Таблица 2.12. – Результаты анализа проб воздуха из источников выбросов на территории ЦЛ МБР «Суроватиха» и на территории населенных пунктов по направлению ветра в процессе нейтрализации изделия [112-115].

Нормируемый компонент	Содержание нормируемых компонентов в объектах контроля, мг/м ³				
	Вентвыбросы	Дымовые газы ⁵	Воздух промплощадки		Воздух населенного пункта
			Против ветра	По ветру	
НДМГ	0,02	0,004	< 1*10 ⁻⁵	< 1*10 ⁻⁵	< 1*10 ⁻⁵
ДМА	не обнаружено	0,02	< 1*10 ⁻⁶	< 1*10 ⁻⁶	< 1*10 ⁻⁶
НДМА	не обнаружено	< 1,5*10 ⁻⁵	< 1,5*10 ⁻⁵	< 1,5*10 ⁻⁵	< 1,5*10 ⁻⁵

Таблица 2.13. – Результаты анализа проб дымовых газов и атмосферного воздуха при работе нейтрализационной камеры [112-115]

Характеристика показателей	Содержание контролируемого компонента, мг/м ³		
	НДМГ	НДМА	ДМА
Дымовые газы из источника			
ПДВ, мг/м ³	2,2	0,533	1,716
Диапазон обнаруженных концентраций	< 0,00015-0,04	< 0,00003	0,001-0,04
Воздух промплощадки на расстоянии 100 м от источника			
ПДК а.в., мг/м ³	0,001	0,00005	0,005
Против направления ветра	< 0,00015	< 0,00003	< 0,000001
По направлению ветра	< 0,00015	< 0,00003	< 0,000001
Атмосферный воздух населенных пунктов			
ПДК а.в., мг/м ³	0,001	5*10 ⁻⁵	0,005
Диапазон обнаруженных концентраций	< 0,00015	< 0,00003	< 0,000001

Таблица 2.14. – Результаты анализа проб дымовых газов при работе циклонной печи [112-115].

Характеристика показателей	Содержание контролируемого компонента, мг/м ³		
	НДМГ	НДМА	ДМА
Дымовые газы из источника			
ПДВ, мг/м ³	2,2	0,533	1,716
Диапазон обнаруженных концентраций	<0,00006-0,04	< 0,00003	0,001-0,04
Воздух промплощадки на расстоянии 100 м от источника			
ПДК, мг/м ³	0,001	0,00005	0,005
Против направления ветра	< 0,00015	< 0,00003	< 0,000001
По направлению ветра	< 0,00015	< 0,00003	< 0,000001

Из приведенных таблиц видно, что содержание НДМГ, НДМА и ДМА в воздухе около контролируемых источников не превышает установленных нормативных значений.

ГЛАВА 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ НДМГ В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ

НДМГ обладает высокой реакционной способностью и в силу этого, при разработке методик его определения в атмосферном воздухе необходимо хорошо знать его поведение в данной среде. Эти знания позволяют обеспечить контроль степени загрязнения атмосферного воздуха и воздуха рабочей зоны несимметричным диметилгидразином и продуктами его разложения.

В настоящем разделе работы описаны результаты исследований процессов, происходящих с НДМГ при взаимодействии с кислородом, водой и атмосферным воздухом.

3.1. Аппаратура и методика эксперимента

Исследования проводились в ампулах изготовленных из молибденового стекла объемом 100 мл, закрывающиеся кранами с фторопластовыми штоками. В эксперименте использовали гелий марки М 60 с содержанием основного вещества 99,99%, технический кислород, прошедший криогенную очистку от примесей, бидистиллированную воду, чистый НДМГ, с содержанием основного вещества 99,68% и атмосферный воздух.

Для детального изучения поведения НДМГ с компонентами воздуха готовили серию смесей, следующего содержания:

- 1 – Гелий (He) и НДМГ;
- 2 – He, НДМГ и вода (H₂O);
- 3 – He, НДМГ и кислород (O₂);
- 4 – He, НДМГ, H₂O, O₂;
- 5 – НДМГ и атмосферный воздух.

В смеси под номером «2» и «4» вводили воду, в количестве 1,6 мкл - что соответствовало ее содержанию в воздухе при влажности 60 % и температуре 20 °С.

В смеси «3» и «4» вводили такое количество кислорода, что бы его концентрация соответствовала содержанию в атмосферном воздухе, т.е. около 20 %.

Заполнение ампул смесями «1-5» проводили на установке, схема которой представлена на рисунке 3.1.

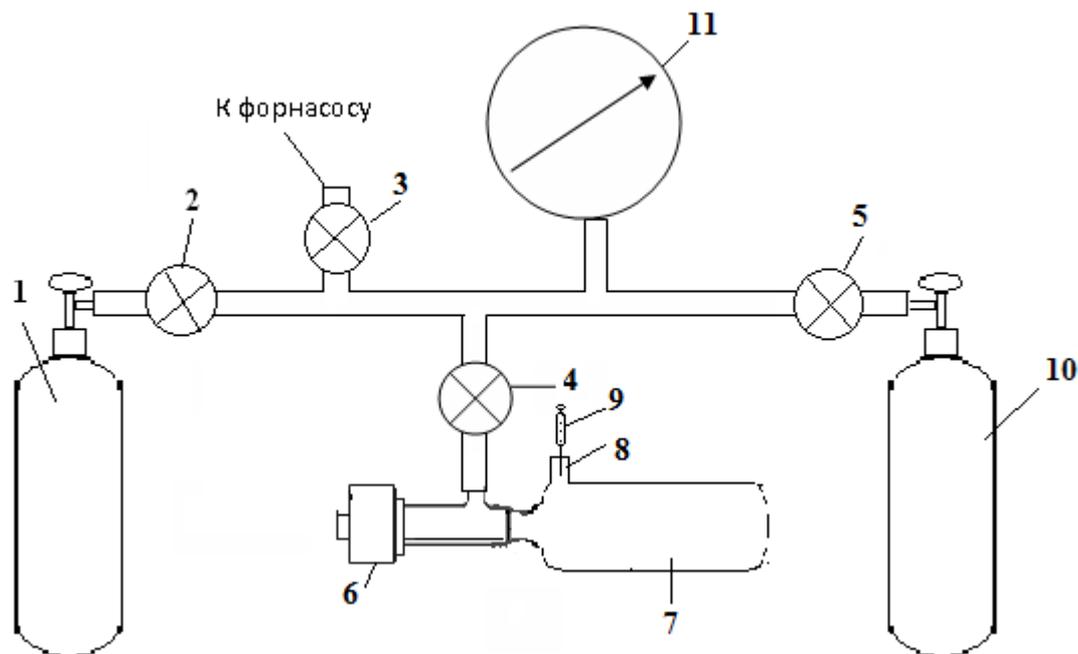


Рисунок 3.1. – Схема установки для заполнения ампул газовыми смесями и отбора проб для анализа.

1 – баллон с кислородом, 2, 3, 4 и 5 – вакуумные краны, 6 - фторопластовый кран, 7 ампула для приготовления смеси газов, 8 - патрубок, закрытый силиконовой пробкой, 9 - шприц, 10 - баллон с гелием, 11 – мановакуумметр.

Для приготовления газовой смеси «1» поступали следующим образом: Включали форвакуумный насос, открывали краны (3), (4) и (6), откачивали воздух из ампулы (7). При закрытом кране (3), но открытом кране (5) подавали некоторое количество гелия из баллона (10). Закрывали кран (6) и вводили в ампулу (7) через патрубок (8) шприцем (9) НДМГ в количестве 5 мкл. При открытых кранах (4), (5) и (6) гелием доводили давление в ампуле до 2,5 атм.

Паро-газовая смесь «2» отличалась от смеси «1» тем, что в ампулу (7) вводился еще один компонент, роль которого выполняла дистиллированная вода. Наполнение ампулы (7) газовой смесью осуществлялось в следующей последовательности: При включенном форвакуумном насосе открывались краны

(3), (4) и (6). производилась откачка воздуха из ампулы (7). При закрытом кране (6) через патрубок (8) с помощью шприцов вводились 5 мкл НДМГ и 1,6 мкл воды. Открывался кран (6) и давление в ампуле доводили до 2,5 атм.

Для приготовления смеси «3» из ампулы (7) откачивали форвакуумным насосом воздух и подавали в небольшом объеме гелий из баллона (10). Затем шприцем (9) через патрубок вливали 5 мкл НДМГ и из баллона (1) подавали кислород в концентрации равной 20%. Затем гелием из баллона (10) доводили давление в ампуле до 2,5 атм.

Паро-газовая смесь «4» как и другие смеси готовилась в ампуле (7). Перед наполнением газовой смесью, ампула (7) с помощью форвакуумного насоса освобождалась от воздуха, после чего в ампулу в некотором количестве подавался гелий из баллона (10). Затем в ампулу вводились с помощью шприцов 5 мкл НДМГ и 1,6 мкл воды, после чего из баллона (1) напускался кислород в концентрации 20 %. Давление в ампуле доводилось гелием до 2,5 атм.

Газовая смесь «5» состоящая из двух основных компонентов: НДМГ и атмосферного воздуха готовилась следующим путем: при закрытом кране (6) в ампулу (7), предварительно наполненную воздухом, через патрубок (8) шприцем (9) вводили 5 мкл НДМГ. После чего давление в ампуле доводили гелием до 2,5 атм.

После заполнения ампулы одной из смесей, последнюю выдерживали при комнатной температуре в светонепроницаемом контейнере. Периодически из ампулы отбирали по 1 см³ газовой фазы на анализ.

Эксперимент по исследованию влияния компонентов воздуха на устойчивость НДМГ проводили в течение 8 суток.

Контроль за изменением состава продуктов превращения НДМГ проводили хромато-масс-спектрометрическим методом при условиях, указанных в пункте 2.1. на странице 44.

Относительное содержание обнаруживаемых продуктов превращения НДМГ в исследуемых смесях определялось как соотношение площадей их хроматографических пиков при регистрации полного ионного тока.

3.2. Изучение влияния компонентов воздуха на устойчивость НДМГ

В настоящее время имеется ряд работ [4-11, 24-26 и др.], посвященных изучению взаимодействию НДМГ с различными окислителями, но этих данных недостаточно, для принятия обоснованных решений по использованию надежных способов детоксикации среды в случае поступления в нее НДМГ и продуктов его превращения. Кроме того, при разработке методик анализа объектов окружающей природной среды для предприятий использующих НДМГ необходимо знать полный спектр продуктов превращений образующихся при взаимодействии НДМГ с воздухом и другими природными объектами.

Целью данного исследования являлось изучение влияния кислорода, паров воды, и атмосферного воздуха на процесс превращения НДМГ. Результаты эксперимента представлены на рисунке 3.2. и в таблице 3.1.

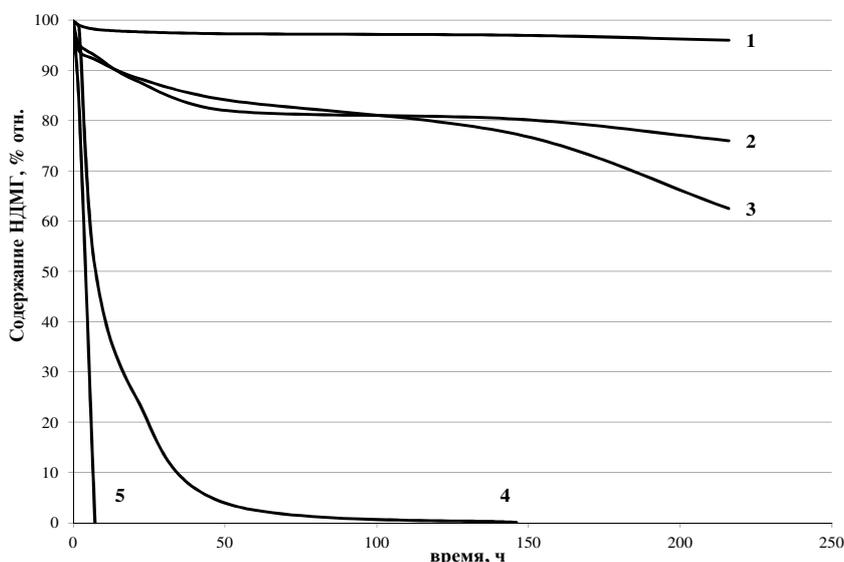


Рисунок 3.2. – Изменение содержания НДМГ в газовых смесях «1 - 5» от времени их хранения в ампулах.

1 – Смесь «1» (НДМГ и He), 2 – Смесь «2» (НДМГ, He и O₂), 3 – Смесь «3» (НДМГ, He и H₂O), 4 – смесь «4» (НДМГ, He, O₂ и H₂O), 5 – смесь «5» (НДМГ+атм. воздух)

Из рисунка 3.2. видно, что концентрация НДМГ в среде инертного газа (гелия) практически остается неизменной за время эксперимента, т.е. НДМГ достаточно устойчив в данной среде. Однако к концу эксперимента в пробах этой системы (НДМГ-He) появляются малые количества дочерних продуктов, среди них ДМА (0,54%), ДММГ (0,41%) и на уровне микропримесей: диметилгидразон уксусной кислоты, диметилгидразон ацетона, НДМА (0,02 %), ТМТ (0,03%). Общая доля этих примесей не превышает 1 %. Такое состояние в среде гелия возможно обусловлено недостаточной чистотой гелия и наличием активных адсорбционных групп на внутренней поверхности ампул.

Таблица 3.1. – Состав продуктов образовавшихся в процессе превращения НДМГ в различных газовых смесях через 8 суток хранения

Наименование соединения	НДМГ исх.	Номер и состав смеси, % отн.			
		«1» (НДМГ, He)	«2» (НДМГ, He, O ₂)	«3» (НДМГ, He, H ₂ O)	«4» (НДМГ, He, O ₂ ,H ₂ O)
Триметиламин (CH ₃) ₃ N	отсутствует	отсутствует	0,13	0,17	0,97
Диметиламин (CH ₃) ₂ NH	0,13	0,54	1,20	2,50	2,75
НДМГ (CH ₃) ₂ NNH ₂	99,68	99,00	75,70	62,47	отсутствует
Триметилгидразин (CH ₃) ₂ NNCH ₃	отсутствует	отсутствует	0,04	1,01	отсутствует
Диметилметилгидразин (CH ₃) ₂ NNCH ₂	0,14	0,41	22,04	32,83	67,08
Диметилгидразон уксусного альдегида (CH ₃) ₂ NNCHCH ₃	отсутствует	следы	0,17	0,08	2,87
Диметилгидразон ацетона (CH ₃) ₂ NNCH(CH ₃) ₂	отсутствует	следы	0,48	0,75	0,48
Нитрозодиметиламин (CH ₃) ₂ NNO	<0,0001	0,02	0,11	0,07	8,76
Диметилформаид (CH ₃) ₂ NCHO	отсутствует	отсутствует	отсутствует	отсутствует	0,29
Тетраметилтетразен (CH ₃) ₂ NNNN(CH ₃) ₂	0,05	0,03	0,13	0,12	16,80

В присутствии кислорода химическая активность НДМГ заметно повышается. С увеличением времени хранения содержание НДМГ в газовых смесях убывает, но одновременно повышается концентрация одного из основных продуктов превращения НДМГ – диметилметилгидразина. Аналогично ведут

себя газовые смеси в присутствии паров воды (таблица 3.1.). При этом также возрастают концентрации других дочерних продуктов (ДМА, ДММГ, НДМА, ТМТ). Следует отметить, что в ампулах, содержащих НДМГ и воду происходят несколько более глубокие изменения в количественном составе компонентов, чем в системе НДМГ-кислород.

В целом же из рисунка 3.2. (кривые 2 и 3) и таблицы 3.1. видно, что характер изменения в составе газовых смесей в системах НДМГ-вода и НДМГ-кислород имеется много общего. Однако, при добавлении кислорода в систему НДМГ-вода, картина резко меняется по сравнению с системой НДМГ-вода (рис. 3.2., кривая 4). Содержание НДМГ в пробах со смесью «4» уже через 4 суток становится близким к своему минимальному пределу, но при этом растет содержание ДММГ, достигая 60 % и более.

Превращение НДМГ при взаимодействии только с парами воды или только с кислородом идет медленно, но в присутствии того и другого одновременно, скорость реакции увеличивается практически вдвое. С целью выявления роли воды в превращениях НДМГ исследовано взаимодействие НДМГ с парами воды более подробно.

Для этого в часть ампул с НДМГ в гелии добавляли обычную дистиллированную воду, а в другие ампулы воду, обогащенную тяжелой водой (D_2O).

В исследованиях были использованы следующие смеси:

Смесь «1» – НДМГ, He и H_2O ,

Смесь «2» – НДМГ, He и D_2O ,

Смесь «3» – НДМГ, He, H_2O и O_2 ,

Смесь «4» – НДМГ, He, D_2O и O_2

Способ заполнения ампул аналогичен, описанному на страницах 82-83. Эксперименты проводились при стандартных условиях, в течение 30 дней.

Результаты работы представлены на рисунке 3.3. Из рисунка видно, что характер поведения НДМГ в присутствии обычной и меченой дейтерием воды достаточно близок.

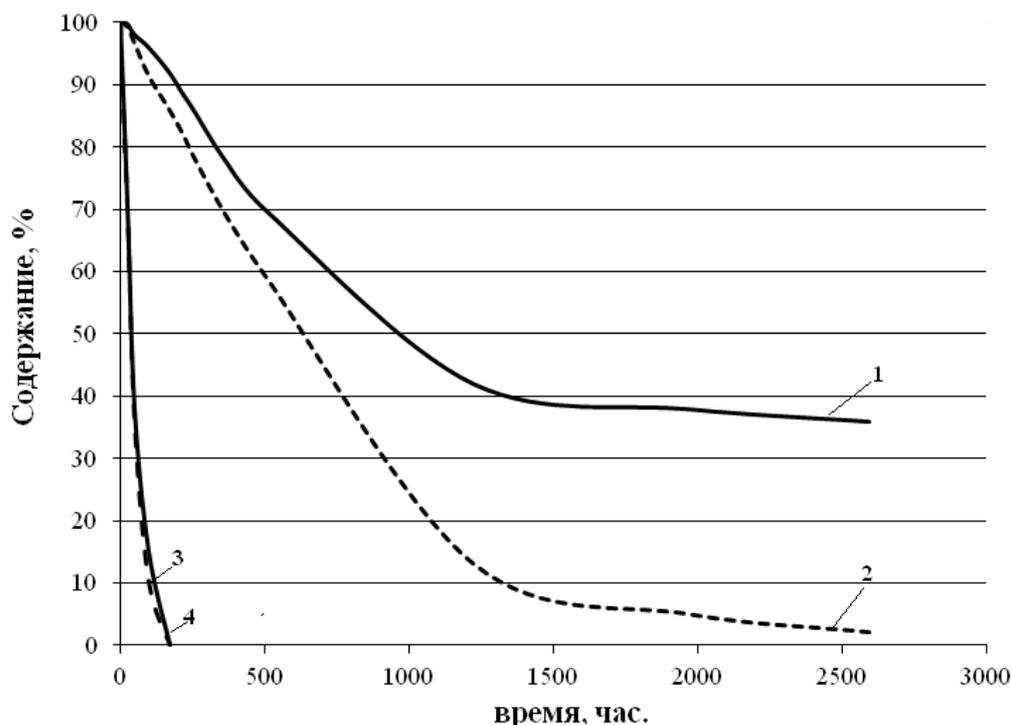


Рисунок 3.3. – Изменение содержания НДМГ в присутствии обычной воды и обогащенной тяжелой водой в процессе хранения в ампулах.
 1 – НДМГ+He+ H₂O, 2 – НДМГ+ He+ D₂O, 3 – НДМГ+He+ H₂O+ O₂, 4 – НДМГ+He+ D₂O+O₂

Но при введении кислорода в смесь НДМГ с водой (содержание кислорода равно его содержанию в атмосферном воздухе (20 %)), скорость реакции увеличивается и НДМГ, за анализируемый период, полностью превращается в диметилметиленгидразин (рисунок 3.3.). Из чего можно предположить, что в присутствии кислорода реакция между НДМГ и водой заметно ускоряется.

В многокомпонентной системе, какой является система НДМГ-атмосферный воздух, где кроме кислорода находятся активные компоненты, такие как углекислый газ, углеводороды и др., интенсивность превращения НДМГ весьма высокая. Требуется не более двух суток для того, что бы НДМГ практически полностью превратился в дочерние компоненты (рис. 3.2., кривая 5).

Следует отметить, что в системах: НДМГ-кислород-вода и НДМГ-атмосферный воздух, в отличие от других систем, более активно протекают процессы, сопровождающиеся образованием многочисленной группы соединений.

Контроль за изменением состава продуктов превращения НДМГ проводили хромато-масс-спектрометрическим методом при условиях, указанных в пункте 2.1 на странице 44. Содержание компонентов в пробах определялось путем сравнения площадей их хроматографических пиков при регистрации полного ионного тока.

Компонентный состав продуктов, образовавшихся при взаимодействии НДМГ с атмосферным воздухом представлен в таблице 3.2.

Таблица 3.2. – Качественный и количественный состав продуктов превращения НДМГ в атмосферном воздухе

Наименование вещества	НДМГ исх.	Состав продуктов, % масс.				
		1 час	24 часа	3 суток	8 суток	50 суток
Диметиламин	0,13	4,45	12,4	10,0	6,27	4,00
НДМГ	99,68	83,12	0,05	отсутствует	отсутствует	отсутствует
Триметилгидразин	отсутствует	<0,01	<0,01	0,05	0,16	отсутствует
Диметилметиленигидразин	0,14	11,94	76,76	78,34	80,11	86,95
Тетраметилметандиамин	отсутствует	< 0,01	2,73	3,35	4,75	отсутствует
Диметилгидразон уксусного альдегида	отсутствует	отсутствует	2,63	3,04	3,38	0,62
Диметилендиамин	отсутствует	отсутствует	0,48	отсутствует	отсутствует	отсутствует
Диметиламиноацетон	отсутствует	отсутствует	отсутствует	0,48	0,65	отсутствует
Диметилгидразон ацетона	отсутствует	отсутствует	0,85	0,35	0,26	отсутствует
Нитрозодиметиламин	<0,0001	0,18	0,72	0,31	0,13	отсутствует
Диметиламиноацетонитрил	отсутствует	отсутствует	0,18	0,47	0,68	7,73
Диметилгидразон пропаналя	отсутствует	отсутствует	0,17	0,20	отсутствует	отсутствует
Диметилформаимид	отсутствует	отсутствует	отсутствует	0,05	0,10	отсутствует
Метилдиметилкарбомат	отсутствует	отсутствует	отсутствует	0,06	отсутствует	отсутствует
Тетраметилтетразен	0,05	0,31	3,03	3,3	3,51	0,70

В среде атмосферного воздуха без воздействия внешних факторов (таких как температура, свет) содержание НДМГ уже через 1 час снижается до 83 %, а через 24 часа в системе его содержание составляет не более 0,02 %. Основным же продуктом его разложения является ДММГ, который в свою очередь, является более устойчивым соединением. И по прошествии 50 суток содержание его увеличивается до 87 %. Кроме того, через 50 суток, в системе были зафиксированы такие соединения как ДМА, диметилгидразон уксусного альдегида, диметиламиноацетонитрил и ТМТ. Содержание ДМА, диметилгидразон уксусного альдегида и ТМТ заметно падает, а содержание диметиламиноацетонитрила возрастает до 7,73%

В ходе исследования установлено:

- НДМГ неустойчив в атмосфере кислорода, переходит в ряд дочерних продуктов;

- основными продуктами превращения НДМГ при контакте с водой и кислородом воздуха являются: деметилметиленигидразин, триметиламин, диметиламин, диметилгидразон уксусного альдегида, нитрозодиметиламин и тетраметилтетразен, а также в небольших количествах триметилгидразин, диметилгидразон ацетона, N,N диметилформаид;

- при длительном нахождении НДМГ в атмосферном воздухе обнаруживаются: триметиламин, диметилметиленигидразин, диметилгидразон уксусного альдегида, диметиаминоацетонитрил, тетраметилтетразен.

- так ДММГ является основным продуктом, в который превращается НДМГ в первые часы попадания в воздух. Однако методы его определения в объектах природной среды в литературных источниках не обнаружены.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РАЗРЯДА ДЛЯ УНИЧТОЖЕНИЯ ПАРОВ НДМГ В ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ И ВЕНТИЛЯЦИОННЫХ ВЫБРОСАХ.

Коллектив сотрудников лаборатории «Прикладной химии и экологии» НИИ химии ННГУ им.Н.И. Лобачевского проводит многолетний мониторинг в Центре ликвидации межконтинентальных баллистических ракет «Суроватиха» в Нижегородской области [112,114,115]. Мониторинг включает контроль объектов окружающей природной среды (атмосферного воздуха, воды, почвы) и воздуха рабочих помещений на содержание компонентов ракетного топлива (КРТ), в частности на содержание НДМГ. Основной мониторинг проводится во время уничтожения изделий - (отслуживших свой срок хранения) межконтинентальных баллистических ракет. Первым этапом уничтожения является нейтрализация изделий. Нейтрализация изделий осуществляется путем слива остатков КРТ и последующей продувки баков ракеты паром до тех пор, пока концентрация паров КРТ в баках ракет не станет ниже ПДК для воздуха рабочей зоны. После этого изделие направляется на демонтаж, а остатки КРТ и конденсат (промстоки) сливаются в специальные емкости для краткосрочного хранения. Отсюда отходы (промстоки) направляются в циклонные печи, где сжигаются. Во время проведения работ по утилизации ведется отбор проб воздуха для анализа на содержание НДМГ внутри помещений, в вентиляционных камерах, в камерах нейтрализации. Так же осуществляется отбор проб атмосферного воздуха около всех сооружений, где проводятся работы [114].

Многочисленные исследования состояния окружающей природной среды показывают, что НДМГ и продукты его превращения в атмосферном воздухе и других объектах природной среды на территории Центра и на границе санитарно-защитной зоны отсутствуют (ниже предела обнаружения методик анализов) [115].

Но на всех стадиях уничтожения изделий не исключена возможность попадания НДМГ в вентиляционные камеры и воздух рабочей зоны, что может привести к поражению рабочего персонала. Поэтому на данных объектах

необходима дополнительная система очистки. В связи с этим для очистки газовых выбросов содержащих НДМГ и продукты его превращения может оказаться полезным применение электрического разряда [117].

Целью данного этапа работы являлось изучение поведения НДМГ в гелиевой и воздушно-гелиевой среде при воздействии электрического разряда.

4.1. Методика и аппаратура исследования

Поведение НДМГ при воздействии электрического разряда изучалось в реакторе, схема которого приведена на рисунке 4.1.

Установка включает реактор (1), объемом 250 мл, изготовленный из молибденового стекла, в который впаяны электроды из молибденовой проволоки (3) диаметром 1 мм. Расстояние между ними составляет 10 мм.

Один из электродов заземляется, второй присоединяется к источнику высокого напряжения (4). При подаче напряжения на электроды между ними возникает электрический разряд. Отбор проб осуществляется при открытом кране (2), шприцем (5) через самоуплотняющуюся силиконовую пробку (6). Линия (7) служит для соединения с баллоном с гелием, а линия (9) – для соединения с форвакуумным насосом. Давление в системе измеряется мановакуумметром (8) с диапазоном измерения 0 – 5 атм.

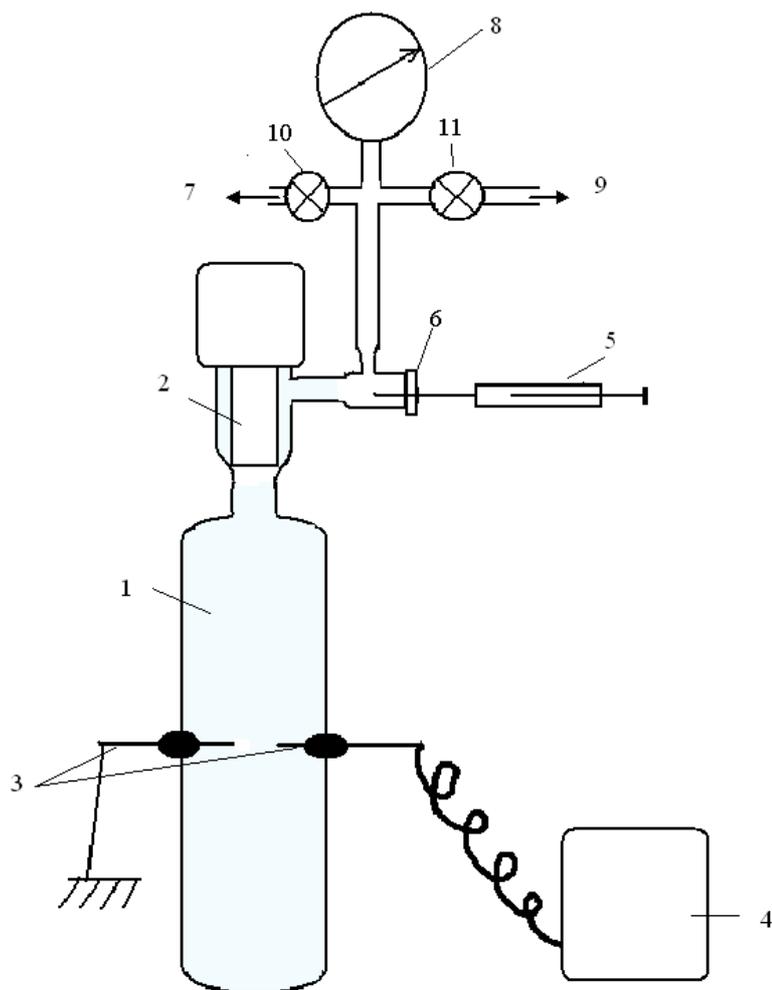


Рисунок 4.1. – Схема установки

1 – реактор, 2, 10, 11 – стеклянные краны с тефлоновой пробкой, 3 – электроды из молибденовой проволоки, 4 – источник высокого напряжения, 5 – микрошприц, 6 – патрубок с пробкой из силиконовой резины, 7 и 9 линии к баллону с гелием и к форвакуумному насосу, 8 – мановакуумметр.

Перед проведением эксперимента, реактор вакууммировался. Затем при открытом кране (2) через пробку (6) в реактор микрошприцем вводилось 5 мкл НДМГ. Во всех экспериментах исходное количество НДМГ подаваемое в реактор составляло одну и ту же величину. После этого в реактор вводился либо чистый гелий до давления 2 атм., либо воздушно-гелиевая смесь, взятая в соотношении (1:1) и общем давлении 2 атм., либо атмосферный воздух, равновесие в газовой смеси устанавливалось за время не более 30 мин.

Продолжительность воздействия электрических разрядов в каждом опыте составляла 6 сек, интервал между разрядами – 10 сек (при напряжении 15 кВт, мощности 5 Ватт). Наиболее часто использовалась серия, состоящая из 10 разрядов, что по времени составляло 1 мин. По истечении 10-15 мин после завершающего разряда из реактора отбиралась проба газовой смеси на анализ.

Для работы использовался НДМГ чистотой 99,68 %. Исследуемый образец НДМГ содержал небольшое количество диметиламина, диметилметиленигидразина, и в следовых количествах нитрозодиметиламин и тетраметилтетразен (таблица 4.1 на странице 96).

Анализ газовых проб проводился хромато-масс-спектрометрическим методом при условиях, описанных в пункте 2.1. (стр. 44) данной работы. Соотношение между содержаниями компонентов в пробе определялось путем сравнения площадей их хроматографических пиков при регистрации полного ионного тока.

4.2. Обсуждение результатов и их возможное использование

Результаты эксперимента под действием электрического тока сравнивали с данными, полученными после проведения аналогичного эксперимента без его воздействия. Результаты эксперимента по превращению НДМГ в атмосфере инертного газа – гелия и воздушно-гелиевой среде описывалось в предыдущих главах работы (стр. 84-89).

Сравнительные результаты по поведению НДМГ под действием электрического тока и без него в гелиевой и воздушно-гелиевых средах приведены в таблице 4.1.

Показано, что при воздействии электрического разряда на НДМГ процесс его превращения в гелиевой и воздушно-гелиевой среде существенно меняется.

Под влиянием электрического разряда устойчивость молекулы НДМГ заметно снижается даже в среде чистого гелия. В условиях эксперимента всего за 50 электрических разрядов (это \approx 5 минут времени) содержание НДМГ падает

примерно вдвое с 99,74 % до 41,8 %, но при этом в реакционной смеси помимо основного дочернего компонента – диметилметиленгидразина, фиксируется весьма ограниченное число других компонентов (таблица 4.1.).

В воздушно-гелиевой среде и среде атмосферного воздуха под действием электрического разряда уже за тот же период времени НДМГ полностью разлагается. Причем, как и в других опытах, основным дочерним продуктом оказывается диметилметиленгидразин. Впервые в условиях эксперимента было зафиксировано возрастание диметиламиноацетонитрила почти до 20 %. Появились в ощутимых количествах кислородсодержащие компоненты, такие как: нитрозодиметиламин, нитрометан, диоксид азота. Кроме этих компонентов образуются элементный азот, оксид углерода, озон – за счет последних площадь хроматографического пика воздуха возрастает (рисунок 4.2.). Причем доля каждой из последних примесей, кроме озона, возрастает с увеличением числа разрядов.

Таблица 4.1. – Образование дочерних продуктов в процессе превращения НДМГ

Определяемые компоненты	Массовые числа характеристических ионов	Состав смеси в реакторе, %						
		Состав НДМГ (исходный продукт)	Без электрического разряда Через 25 часов			С электрическим разрядом Через 5 минут		
			В среде гелия	В воздушно-гелиевой среде	В среде атмосферного воздуха	В среде гелия	В воздушно-гелиевой среде	В среде атмосферного воздуха
Триметиламин - $(\text{CH}_3)_3\text{N}$	<u>59</u> , 58 , 42, 44	отсутствует	0.04	Отсутствует	отсутствует	отсутствует	отсутствует	отсутствует
Диметиламин – $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	<u>45</u> , 44 , 42, 43	0.13	0.41	9.0	11.41	3.8	отсутствует	отсутствует
НДМГ – $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$	60 , 59, 42, 45	99.68	98.1	≤ 0.001	≤ 0.001	41.8	отсутствует	отсутствует
Диметилметиленгидразин - $(\text{CH}_3)_2\text{NNCH}_2$	<u>72</u> , 71, 57, 42	0.14	1.4	72.3	75.6	50.4	69.0	68,1
Триметилгидразин - $(\text{CH}_3)_2\text{NNCH}_3$	<u>74</u> , 59 , 42, 30	отсутствует	отсутствует	9.0	≤ 0.01	отсутствует	отсутствует	отсутствует
Тетраметилметилендиамин – $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2$	102	отсутствует	отсутствует	3.6	3,69	отсутствует	отсутствует	отсутствует
Диметилгидразон уксусного альдегида - $(\text{CH}_3)_2\text{NNCHCH}_3$	86 , 85, 71, 44, 42	отсутствует	0.01	3.6	3,71	отсутствует	отсутствует	отсутствует
Диметилгидразон ацетона - $(\text{CH}_3)_2\text{NNCH}(\text{CH}_3)_2$	100 , 85, 44	отсутствует	0.01	0.3	0,85	отсутствует	отсутствует	отсутствует
Нитрозодиметиламин - $(\text{CH}_3)_2\text{NNO}$	<u>74</u> , 42, 43	≤ 0.0001	отсутствует	0.3	0,83	отсутствует	2.1	3,18
Диметиламиноацетонитрил - $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CN}$	<u>84</u> , 83	отсутствует	отсутствует	0.7	0,88	3.0	19.7	16,8
Диметилформамид - $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$	<u>73</u> , 44, 42, 58	отсутствует	отсутствует	≤ 0.001	≤ 0.001	отсутствует	отсутствует	отсутствует
Тетраметилтетразен - $(\text{CH}_3)_2\text{NNNN}(\text{CH}_3)_2$	116 , 72, 43, 42	0,05	0.03	1.08	3,03	1.1	4.2	4,8
Нитрометан – CH_3NO_2	61 , 46, 42	отсутствует	отсутствует	Отсутствует	отсутствует	отсутствует	2.8	3,62
Диоксид азота – NO_2	46 , 30	отсутствует	отсутствует	Отсутствует	отсутствует	отсутствует	2.2	3,5

Для большей убедительности полученных результатов был проведен эксперимент с применением серии электрических разрядов в обогащенной кислородом кислородно-гелиевой смеси. Кислородно-гелиевая смесь содержала 1,8 атм. He и 0,2 атм. кислорода. Результаты данного эксперимента представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2. – Состав продуктов превращения НДМГ в кислородно-гелиевой среде под действием электрического разряда

Определяемые компоненты	Содержание компонентов в смеси, %	
	Исходная	После 50 электрических разрядов
Кислород	74.1	72.3
Смесь компонентов (N ₂ + CO ₂ + C ₂ N ₂ + O ₃)	Отсутствует	23.9
Несимметричный диметилгидразин	25.8	Отсутствует
Диметилметиленгидразин	0.1	2.6
Нитрозодиметиламин	Отсутствует	0.1
Диметиламиноацетонитрил	Отсутствует	0.7
Нитрометан	Отсутствует	0.1
Диоксид азота	Отсутствует	0.1

Из таблицы 4.2. видно, что в кислородно-гелиевой среде при воздействии электрического разряда основным продуктом превращения НДМГ является ДММГ. Так же образуются нитрозодиметиламин, диметиламиноацетонитрил, нитрометан и диоксид азота. На долю перечисленных образовавшихся продуктов приходится 3,6 %. Кроме того, при пропускании электрического тока через реактор с указанной смесью, заметно возрастает содержание элементного азота, а также CO₂, O₃ и C₂N₂.

Так же результаты процесса превращения НДМГ под действием электрического разряда в кислородно-гелиевой среде видны на рисунке 4.2. Здесь же представлена хроматограмма исходной смеси.

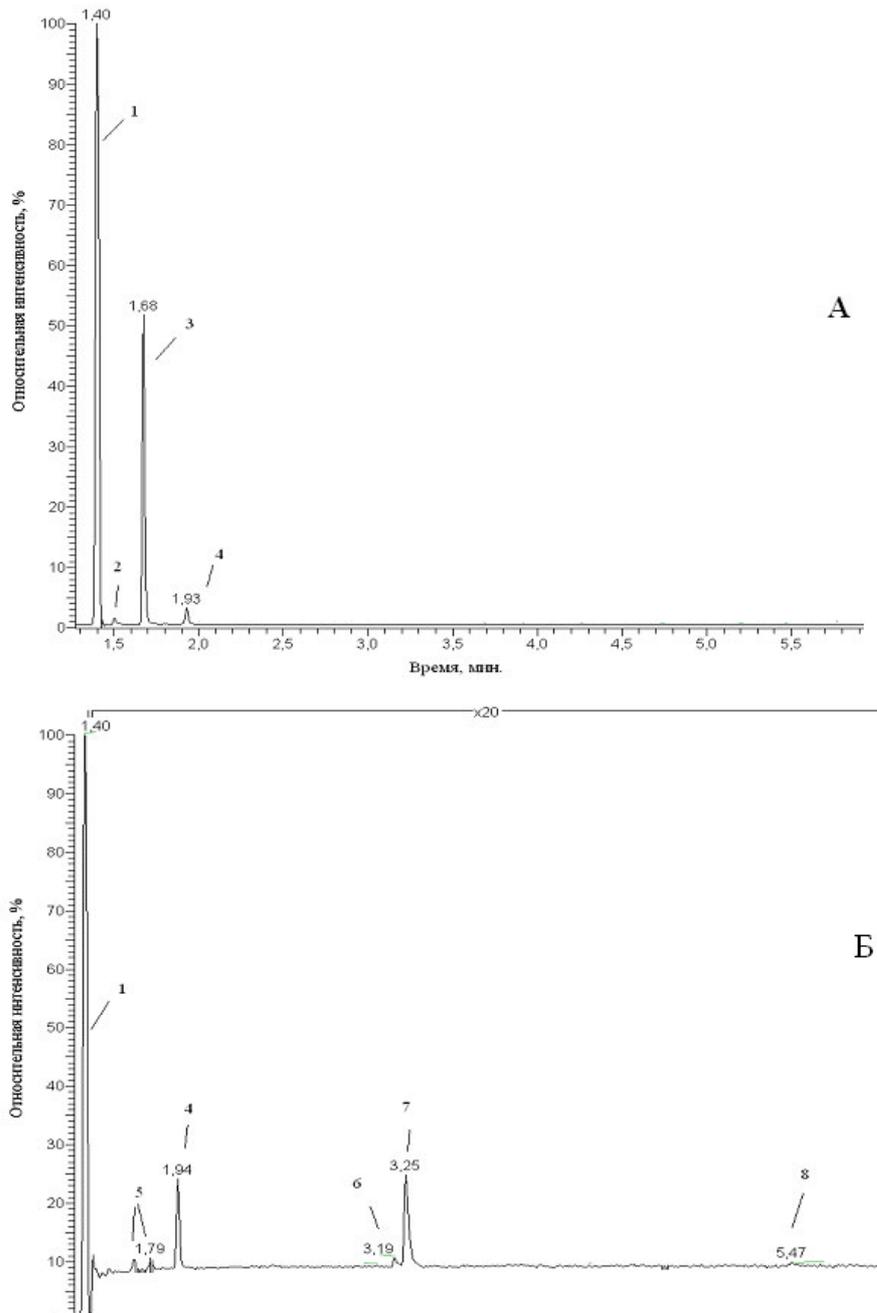


Рисунок 4.2. А – Хромато-масс-спектрограмма исходного образца НДМГ;
 Б – Хромато-масс-спектрограмма продуктов превращения НДМГ в кислородно-гелиевой среде при воздействии электрического разряда.

1 – воздух, 2 – диметиламин, 3 – несимметричный диметилгидразин, 4 – диметилметилгидразин, 5 – оксид азота, диоксид азота, нитрометан, 6 – нитрозодиметиламин, 7 – диметиламиноацетонитрил, 8 – тетраметилтетразен.

* цифры на вершине пика соответствуют времени выхода пика.

На рисунках 4.3. и 4.4. показаны процессы превращения НДМГ в зависимости от времени воздействия электрического разряда. Из рисунка 4.3. видно, что в воздушно-гелиевой среде уже через 3 минуты под воздействием

электрических разрядов НДМГ исчезает полностью. Практически синхронно с убылью НДМГ интенсивно нарастает содержание ДММГ. Вблизи точки исчезновения НДМГ содержание ДММГ достигает максимума. После чего содержание последнего заметно уменьшается, но параллельно с этим процессом в реакционной массе нарастает диметиламиноацетонитрил. Из рисунка 4.4. видно, что в гелиевой среде НДМГ более устойчив, для полного его превращения потребуется более длительное воздействие электрического тока.

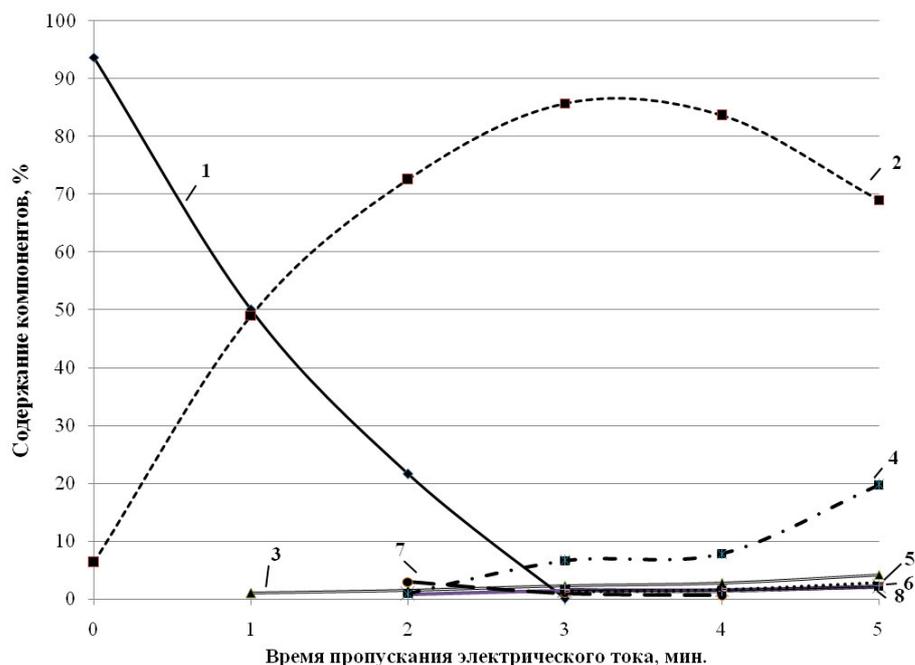


Рисунок 4.3. – Зависимости содержания компонентов газовой смеси в гелий-воздушной среде от времени пропускания электрического тока через реактор.
 1 – несимметричный диметилгидразин, 2 – диметилметиленгидразин, 3 – тетраметилтетразен, 4 – диметиламиноацетонитрил, 5 – нитрозодиметиламин, 6 – нитрометан, 7 – диметилформамид, 8 – диоксид азота.

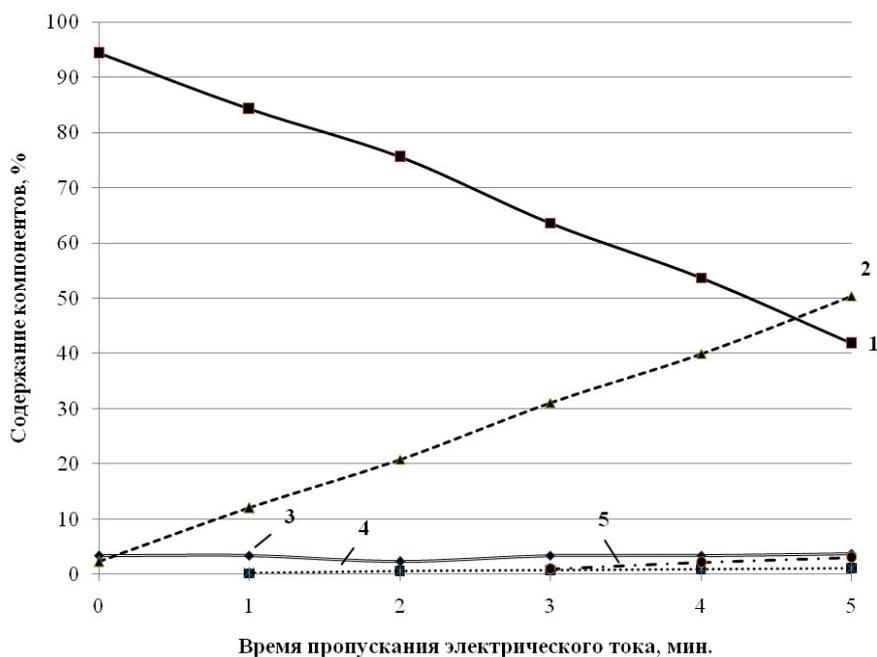


Рисунок 4.4. – Зависимости содержания компонентов газовой смеси в гелиевой среде от времени пропускания электрического тока через реактор.
 1 – несимметричный диметилгидразин, 2 – диметилметиленгидразин, 3 – диметиламин,
 4 – тетраметилтетразен, 5 – диметиламиноацетонитрил.

В результате проведенных исследований установлено, что воздействие электрического разряда существенно влияет на степень разложения и состав продуктов превращения НДМГ независимо от среды, в которой он находится. Наиболее выраженный процесс превращения НДМГ имеет место в окислительной среде.

В заключении следует отметить, что применение электрических разрядов может оказаться перспективным для нейтрализации НДМГ в точечных местах его нахождения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом релеевской дистилляции была проведена очистка технического несимметричного диметилгидразина. Определены коэффициенты разделения для основных продуктов превращения НДМГ, для ДМА, ДММГ, НДМА, ТМТ. Проведен синтез дочерних соединений. Методами хромато-масс-спектрометрии и газовой хроматографии была определена их чистота. Разработана и опробирована методика газохроматографического анализа чистоты НДМГ после проведения релеевской дистилляции.

Показано, что при взаимодействии НДМГ с атмосферным воздухом, водой и кислородом, образуются дочерние компоненты. Основным продуктом превращения является диметилметиленигидразин. При длительном нахождении в среде атмосферного воздуха содержание последнего увеличивается. Кроме того, в атмосферном воздухе образуются такие продукты, как ДМА и НДМА.

В ходе исследований была разработана методика определения НДМГ, НДМА и ДМА из одной пробы. Данная методика отличается тем, что отбор проб и последующий анализ на все три компонента проводится одновременно. Это существенно сокращает время отбора проб и проведение самого анализа.

Исследована возможность очистки атмосферного воздуха, рабочей зоны и вентиляционных выбросов от НДМГ с применением электрического разряда. Показано, что при воздействии на НДМГ электрического разряда, образуются вещества 1 класса опасности. В связи с этим, без дополнительных исследований, данный метод не может быть рекомендован для очистки воздуха вентиляционных выбросов и воздуха рабочей зоны.

ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. В процессе релейской дистилляции технического продукта получен образец НДСМГ с содержанием основного компонента на уровне 99,68 %. Впервые в исходном техническом образце НДСМГ, обнаружены и идентифицированы низкокипящие примеси на уровне микропримесей.

2. Разработана методика количественного газохроматографического определения диметиламина (ДМА), нитрозодиметиламина (НДМА), диметилметиленигидразина (ДММГ), тетраметилтетразена (ТМТ) в несимметричном диметилгидразине (НДСМГ). Минимально определяемые концентрации анализируемых веществ, при вводе 0,2 мкл пробы НДСМГ составляют: $C_{\min}(\text{ДМА}) = 8,9 \cdot 10^{-5}$ мг/л; $C_{\min}(\text{ДММГ}) = 1,1 \cdot 10^{-4}$ мг/л; $C_{\min}(\text{НДМА}) = 6,3 \cdot 10^{-4}$ мг/л; $C_{\min}(\text{ТМТ}) = 1,1 \cdot 10^{-4}$ мг/л. Относительное стандартное отклонение не превышает величину 0,15.

3. При взаимодействии очищенного образца НДСМГ с водой, кислородом и атмосферным воздухом образуются дочерние продукты. Первым дочерним продуктом является диметилметиленигидразин (ДММГ), который впоследствии превращается в целый ряд дочерних соединений в зависимости от времени и состава среды.

4. Разработана методика газохроматографического определения несимметричного диметилгидразина (НДСМГ), диметиламина (ДМА) и нитрозодиметиламина (НДМА) в атмосферном воздухе, вентиляционных выбросах и воздухе рабочей зоны. Минимально определяемые концентрации анализируемых веществ при отборе 100 л воздуха составляют: $C_{\min}(\text{НДСМГ}) = 3 \cdot 10^{-4}$ мг/м³; $C_{\min}(\text{НДМА}) = 3 \cdot 10^{-5}$ мг/м³; $C_{\min}(\text{ДМА}) = 2 \cdot 10^{-6}$ мг/м³. Относительное стандартное отклонение не превышает величину 0,15

5. Показано, что при воздействии электрического разряда на НДСМГ в атмосферном воздухе, воздушно-гелиевой и кислородно-гелиевой среде НДСМГ полностью разлагается за относительно короткое время. Основным продуктом разложения является ДММГ. На долю других компонентов

(диметиламиноацетонитрила, нитрозодиметиламина, нитрометана, диоксида азота, элементарного азота, оксида углерода, озона) приходится не более 3,6 % от общего содержания пробы. Появление в продуктах превращения веществ 1-го класса опасности, не позволяет рекомендовать данный метод для использования в производственных условиях без дополнительных исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вредные химические вещества. Азотсодержащие органические соединения: Справ. изд./ Т.П. Арбузова, Л.А. Базарова, Э.Л. Балабанова и др.; Под ред. Б.А. Курляндского и др. – Л.: Химия, 1992. – С. 245
2. Справочник по токсикологии и гигиеническим нормативам (ПДК) потенциально опасных химических веществ / под ред. канд. мед. наук Кушневой В.С. и канд. мед. наук Горшковой Р.Б. – М.: ИздАт, 1999., 272 с.
3. Кабанов, П.М. Хромато-масс-спектрометрическое исследование продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина в водных растворах/ П.М. Кабанов, О.Б. Муратовская, О.Г. Татаурова, А.В. Ульянов, А.К. Буряк// Сорбционные и хроматографические процессы, 2006. Т. 6.: Вып. 2., С. 717-723.
4. Большаков Г.Ф. Химия и технология компонентов жидкого ракетного топлива/, Л.: «Химия», 1983. – 320 с.
5. Kirk – Othmer Encyclopedia of Chemical Tehnology [Электронный ресурс]/ Kirk-Othmer - New York, London, Sydney, Toronto, Interscience Publishers - 4ed., v. 7, 1951, p 570, 2 ed. v. 11, 1966, p. 164. - режим доступа: <http://chemistry-chemists.com/chemister/Polytom/polytom.htm>
6. Сарнер С. химия ракетных топлив/ С. Сарнер, пер. с англ. / под ред. В.А. Ильинского. – М., Мир, 1969. – 488 с.
7. Одрит Л. Химия гидразина/ Л. Одрит, Б. Огг. – М.: ИИЛ, 1954. – 238 с.
8. Ипатьев, В.В. Равновесие жидкость пар в системе аммиак водород/ В.В. Ипатьев, В.М. Теодорович// Журнал органической химии, 1932. – № 2. – С. 305 - 314.
9. Зрелов, В.Н. Жидкие ракетные топлива/ В.Н. Зрелов, Е.П. Серегин – М.: Химия, 1975. - 320 с.
10. Braunholtz, J.T. An infrared absorption band of the N-methyl group in the region of 2800 cm.⁻¹ / John T. Braunholtz, E. A. V. Ebsworth, Frederick G. Mann and N. Sheppard// Journal Of The Chemical Society (Resumed), 1958. – p. 2780-2783.

11. Паушкин, Я.М. Химия ракетных топлив/ Я.М. Паушкин – М.: Изд. АН СССР, 1962. - 436 с.
12. Scott, D.W. Hydrazine: Heat Capacity, Heats of Fusion and Vaporization, Vapor Pressure, Entropy and Thermodynamic Functions/ D.W. Scott, G.D. Oliver, M. E. Gross, W.N. Hubbard, H.M. Huffman//, J. Am. Chem. Soc. – 1949. – V. 71, № 7. – P. 2293-2297.
13. Греков, А.П. Физическая химия гидразина/ А.П. Греков, В.Я. Веселов – Киев: Науков Думка, 1979. – С. 86-87.
14. Aston, J.G. The Heat Capacity, Heats of Fusion and Vaporization, Vapor Pressures, Entropy and Thermodynamic Functions of Methyl Hydrazine/ J.G. Aston, H.L. Fink, G.J. Janz, K.E. Russell // J. Am. Chem. Soc. – 1951. – V. 73, №5. – P. 1939–1943
15. Kuprianoff, J. Handbuch der Kältetechnik, 4. Band: Die Kältemittel/ J. Kuprianoff, R. Plank, H. Steinle - Springer-Verlag, Berlin, 1956.
16. Aston, J.G. The Thermodynamic Properties and Configuration of Unsymmetrical Dimethylhydrazine/ J.G. Aston, J.L. Wood, T.P. Zolki // J. Am. Chem. Soc. – 1953. – V. 75, № 24. – P. 6202–6204.
17. Rossini, F.D. Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties/ D. D. Wagman, W. H. Evans, S. Levini, J. Joffe// Nat. Bur. Stand. Circ. – 1952. – № 500.
18. Брицке, Э.В. Термические константы неорганических веществ/ Э.В. Брицке, А.Ф. Капустинский – М.: Изд-во АН СССР, 1949 – с.64.
19. Малков, М.П. Справочник по физико-химическим основам глубокого охлаждения/ М.П. Малков и др. – М.: Госэнергоиздат, 1963. – 416 с.
20. Richowsky, F.R. The Thermochemistry of Chemical Substances/ F.R. Richowsky, F.D. Rossini – New York: Reenhold Publ.Corpor., 1936.
21. Гурвич, Л.В. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочник. В 2-х т. 2-е изд./ Л.В. Гурвич, Г.А. Хачкурузов, В.А. Медведев и др. – М.: Изд-во АН СССР, 1962. – 328 с.
22. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону/ под ред. В.Н. Кондратьева. – М.: Наука, 1974. – 216 с.

23. Иофе, Б.В. Химия органических производных гидразина/ Б.В. Иофе, М.А. Кузнецова, А.А. Потехин– Л.: Химия, 1978. – С. 57.

24. Ушакова, В.Г. Особенности химических превращений НДМГ и его поведение в объектах окружающей среды/ В.Г. Ушакова, О.Н. Шпигун, О.И. Старыгин // Ползуновский вестник. – 2004. – № 4. – С. 177 - 184.

25. Тулупов, П.Е. Химические превращения несимметричного диметилгидразина в атмосфере воздуха и идентификация их продуктов / П.Е.Тулупов, С.В. Колесников, В.П. Кирюхин // Загрязнение атмосферы и почвы. Труды IV всесоюзного совещания. – М.: Гидрометеиздат, 1991. – С. 87-101

26. Тулупов, П.Е. Кинетика превращения несимметричного диметилгидразина в гелево-кислородной газовой фазе / П.Е. Тулупов, С.В. Колесников // Загрязнение атмосферы и почвы. Труды IV всесоюзного совещания. – М.: Гидрометеиздат, 1991. – С. 102-108.

27. Вульфсон, Н.С. Масс-спектрометрия органических соединений/ Н.С. Вульфсон, В.Г. Заикин, А.И. Микая – М.: Химия, 1986. – 313 с.

28. Лысенко, Т.Ф. Исследование кинетики и механизма окисления 1,1-диметилгидразина озоном в водном растворителе / Т.Ф. Лысенко, Л.Ф. Атякшева, Б.В. Страхов, Г.И. Емельянова // Журнал физической химии. – 1975. – Т.XLIX, № 12. – С. 3131-3134.

29. Емельянова, Г.И. Исследование кинетики и механизма реакции гетерогенного окисления 1,1-диметилгидразина озоном/ Г.И. Емельянова, Т.Ф. Лысенко, Л.Ф. Атякшева, Б.В. Страхов// Журнал физической химии. – 1977. – Т. LI, № 1. – С. 85-88.

30. Емельянова, Г.И. Некоторые закономерности окисления 1,1-диметилгидразина озоном/ Г.И. Емельянова, Л.Ф. Атякшева, В.В. Сорочинский // Вестник Московского университета, сер. 2, Химия. – 1983. — Т.24. № 4.– С. 264-268

31. Елизарова, Г.Л. Каталитическое окисление 1,1 диметилгидразина кислородом воздуха в разбавленных водных растворах/ Г.Л. Елизарова, Л.Г.

Матвеевко, О.П. Пестунова, Д.Э. Бабушкин, В.Н. Пармонов // Кинетика и катализ. – 1998. – Т. 39, № 1. – С. 49-55.

32. Schmidt, E. Hydrazine and its derivatives/ E. Schmidt. – N.Y.: Wiley and Sons, 1984. – P.340

33. Ермаков, Е.И. Влияние несимметричного диметилгидразина на состояние почвенно-растительной системы/ Е.И. Ермаков, Г.Г. Попова, З.М. Петрова и др. // Экологические аспекты воздействия компонентов жидких ракетных топлив на окружающую среду. Мат. научно-практич. конф. С-Пб. – 1996. – С.15-19.

34. Буряк, А.К. Обеспечение экологической безопасности ракетно-космической деятельности на основе «Зеленых технологий» на примере нейтрализации проливов НДМГ / А.К. Буряк, С.Л. Голуб, А.В. Ульянов// XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. - Москва, 2007. - С. 395.

35. МУК 4.1.1044а-01 «Газохроматографическое определение акрилонитрила, ацетонитрила, диметиламина, диметилформамида, диэтиламина, пропиламина, триэтиламина и этиламина в воздухе».

36. Справочник химика. Т.2./ под ред. Никольского Б. П. – Л.-М.: Химия, 1964. – с. 1169

37. Хатт, Х. Синтезы органических препаратов. Сб. 2./ Х. Хатт. – М., Издательство, 1749. – с. 199-201

38. Кнунянц, И.Л. Большой энциклопедический словарь. Химия изд.2./ И.Л. Кнунянц. – М.: Химия, 1998. – 792 с.

39. Костюковский, Я.Л. Канцерогенные N-нитрозамины, образование, свойства, анализ/ Я.Л. Костюковский, Д.Б. Меламед // Успехи химии. – 1988. – Т. 57, №4. – С. 625-655.

40. Фридман, А.Л. N-нитроаминов алифатического ряда/ А.Л. Фридман, Ф.М. Мухаметишин, С.С. Новиков // Успехи химии. – 1971. – Т. 40, №1. – С. 64-94

41. Michejda, C.J. Complexed radicals. Decomposition of tetramethyl-2-tetrazene-zinc chloride complex in presence of olefins/ C.J. Michejda, D.H. Campbell //J. Am. Chem. Soc. – 1974. – V. 96, № 3. – P. 929-930
42. Bull, W.E. Some properties of tetraalkyl-2-tetrazenes/ W.E. Bull, J.A. Seaton, L.F. Audrieth // J. Am. Chem. Soc. – 1958. – V. 80, № 10. – P. 2516-2518.
43. Michejda, C.J. Addition of complexed amino radicals to conjugated alkenes/ C.J. Michejda, D.H. Campbell //J. Am. Chem. Soc. – 1979. – V. 101, № 26. – P. 7687-7693.
44. McBride, W.R. Acid decomposition of tetraalkyl-2-tetrazenes in aqueous solution/ W.R. McBride, W.E. Thun //Inorg. Chem. – 1966. – V. 5, № 11. – P. 1846-1850.
45. Гидразин. Гигиенические критерии состояния окружающей среды: Совместное издание Программы ООН: —Женева. Всемирной организации здравоохранения, 1991. —С. 15
46. Жидкие ракетные топлива. Справочник – М.: Институт биофизики, 1991. – С. 263
47. Haley, T.J. In handbook of carcinogens and hazardous substances: chemical and trace analysis/ T.J. Haley // M- Dekker Inc. New York. – 1982. – Ch. 1. – P. 1-18.
48. Hill, M.J. Nitrosamines: toxicology and microbiology (Ellis Horwood series in food science and technology)/ M.J. Hill // VCH, New York. – 1988. – Ch. 2. – P. 16-47
49. Liteplo, R.G. N-nitrosodimethylamine: hazard characterization and exposure-response analysis/ R.G. Liteplo, M.E. Meek //Environ. Carcino & Ecotox. Revs.– 2001. – Part C, V. 19, № 1. – P. 281-304
50. Lee, S.T. Effect of cooking on the formation of N- nitrosodimethylamine in Korean dried seafood products/ S.T. Lee, J.H. Shin, N.J. Sung // Food Additives & Contaminants. – 2005. – Part A, V. 20, № 1. – P. 31-36.
51. Shin, J.H. Occurrence of N-nitrosodimethylamine in South Korean and imported alcoholic beverages/ J.H. Shin, M.J. Chung, N.J. Sung // Food Additives & Contaminants. – 2005. – Part A, V 22, № 11. – P.1083-1086

52. Baxter, E.D. Current incidence of N- nitrosodimethylamine in beers worldwide/ E.D. Baxter, I.R. Slaiding, V. Travers// Food Additives & Contaminant. – 2005. – Part A, V. 24, № 8. – P. 807-811.

53. Cardenes, L. Determination of N- nitrosodimethylamine by hplc, with fluorescence detection. A survey of N- nitrosodimethylamine in commercial beers/ L. Cardenes, J.H. Ayala, V. Gonzalez //J. Liq. Chrom.& Rel. Technol. – 2002. – V. 25, № 6. – P. 977-984.

54. Mitch, W.A. A N- nitrosodimethylamine (NDMA) precursor analysis for chlorination of water and wastewater/ W.A. Mitch, A.C. Gerecke, D.L. Sedlak //Water Research. – 2003. – V. 37. – P. 3733-3741.

55. Munch, J.W. US EPA Method 521 Determination of Nitrosamines in drinking water by solid phase extraction and capillary column gas chromatography with large volume injection and chemical ionization tandem mass spectrometry (MS/MS))/ J.W. Munch, M.V. Bassett // (EPA Document #EPA/600/R-05/054. – 2004. – 47 p.

56. Planas, C. Analysis of nitrosamines in water by automated SPE and isotope dilution GC/HRMS: occurrence in the different steps of a drinking water treatment plant, and in chlorinated samples from a reservoir and a sewage treatment plant effluent/ C. Planas, O. Palacios, F. Ventura // Talanta. – 2008. – V. 76. – P. 906-913.

57. Gan, J. Leaching of N- nitrosodimethylamine (NDMA) in Turfgrass soils during wastewater irrigation/ J. Gan, S. Bondarenko, F. Ernst //J. Environ. Qual. – 2006. – V. 35. – P. 277-284.

58. Кушнева, В.С. Справочник по токсикологии и гигиеническим нормативам (ПДК) потенциально опасных химических веществ/ В.С. Кушнева, Р.Б. Горшкова; под ред. Р.Б. Горшкова. – М.: Издат., 1999. – 272 с.

59. Sisler, H.H. The reaction of chloramines with 1,1-dimethylhydrazine. Formation of tetramethyl-2-tetrazene/ H.H. Sisler, R.M. Kren, K. Utyary // Inorg. Chem. – 1969. – V. 8, № 9. – P. 2007-2008.

60. ГОСТ 12.1.005-88. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны. – М. – 111 с.

61. ГОСТ 12.1.016-79 Воздух рабочей зоны. Требования к методикам измерения концентраций вредных веществ. – М. – 19 с.
62. Вайганд, К. Методы экспериментальной органической химии. Часть 2. Методы синтеза/ К. Вайганд. – М.: ИЛ., 1952. – с.261-262.
63. Синтезы органических препаратов. Сборник 2. – М.: 1949. – С. 199-200.
64. Audrieth, L. F. The synthesis of unsymmetrically disubstituted hydrazines/ L. F. Audrieth, H. Ziramer e. a.// J. Am. Chem. Soc. – 1955. – V. 77. – P. 790-792.
- 65 Smith, G.W. Catalytic Hydrogenation of Nitrosamines to Unsymmetrical Hydrazine/ G.W. Smith, D.N. Thatcher // Ind. Eng. Chem. Product Res. a Development. – 1962. – V.1. – P. 117-120.
66. Klager, K. Catalytic Production of N,N-Dimethylhydrazine / K. Klager, E.M. Wilson, G.K. Helenkamp // Ind. Eng. Chem. – 1960. – V.52. – P. 119-123.
67. Справочник нефтехимика. Том 2 / Под ред. Огородникова С.К. – М.: Химия, 1978. – 592 с.
68. Другов, Ю.С. Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, воды, почвы и биосред: Практическое руководство./ Ю.С. Другов, И.Г. Зенкевич, А.А. Родин. – 2-е изд., перераб. и дополн. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2005. – С. 134, 373-380, 421-423
69. Другов, Ю.С. Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, воды и почвы. Практическое руководство/ Ю.С. Другов, А.А. Родин–СПб.: Теза, 1999. – С. 330.
70. Савчук, С.А. Применение капиллярной газовой хроматографии с селективным детектированием для определения несимметричного диметилгидразина в почве / С.А. Савчук Е. С. Бродский, А. А. Формановский, Б. А. Руденко //Журнал аналитической химии. – 1998. – Т. 53, № 7. – с. 759-763.
71. Holtzclaw, J.R. Simultaneous determination of hydrazine, methylhydrazine, and 1,1-dimethylhydrazine in air by derivatization/gas chromatography / J.R. Holtzclaw, S.L. Rose, J.R. Wyatt, D.P. Rounbechler, D.H. Fine// Anal. Chem. – 1984. – V. 56, № 14. – P. 2952-2956.

72. Патент №. 2114417. РФ. Способ фотоколориметрического определения несимметричного диметилгидразина в водных растворах [Текст]/ В.К. Потрохов, А.М. Малинина, Н.И. Климова. – №3016010/04, заяв. 10.04.1981; опуб. 27.06.1998. – рис.

73. Темердашев, З.А., Флуориметрическое определение несимметричного диметилгидразина/ З. А. Темердашев, Н.В. Киселева, В.Ю. Струков // «Заводская лаборатория. Диагностика материалов». – 2007. – Т. 73, № 3. – С. 3-6

74. Cook, L.R. / L.R. Cook, R.E. Glenn, G.E. Podolack // Am. Ind. Hyg. Assoc. J. – 1979. – V. 40, № 1. – P. 69-74.

75. Berezkin, V.G. Gas chromatography in air pollution analysis/ Berezkin V.G., Drugov Yu.S. – Amsterdam e.a.: Elsevier, 1991. – p. 211

76. Буряк, А.К. Идентификация изомеров хромато-масс-спектрометрическим и молекулярно-статистическим методами: дисс. докт. хим. наук: 02.00.20/ Буряк Алексей Константинович. – М., 2000. – 339 с.

77. Определение концентраций химических веществ в воздухе. Сборник методических указаний МУК 4.1.1044-1053-01. Выпуск 2, Часть 2. – М.: Минздрав России, 2002. – 64 с.

78. Другов, Ю.С. Пробоподготовка в экологическом анализе / Ю.С. Другов, А.А. Родин. - СПб: Анатолия, 2002. – 755 с.

79. Патент № 2111486. Россия. Способ определения несимметричного диметилгидразина [Текст]/ В.К. Потрохов, А.М. Малинина, Н.И. Климова – № 3155769/04, заяв. 10.11.1986, опуб. 27.05.1998.

80. Cathum, S. RP HPLC determination of dimethylhydrazin in water / S. Cathum, V. Atamaniok, L. Ananieva, C. Ladanowski, H. Whittaker // Can. J. Chem. Eng.-1998. – V.76, №3. – P. 680-685.

81. Смоленков, А.Д. Определение 1,1-диметилгидразина методом нормально-фазовой ВЭЖХ/ А.Д. Смоленков, И.А. Родин, О.А. Шпигун // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2006. – Т. 6, № 5. – С. 787-795.

82. Методические указания по определению гептила в воздушной среде фотометрическим методом. Вып. 12. – М.: Минздрав России. – 1994. – 220 с.

83. Определение концентраций химических веществ в воздухе. Сборник методических указаний МУК 4.1.1048-1056-01. Выпуск 1, Часть 2. – М.: Минздрав России, 2000. – 94 с.

84. Лабораторный практикум по промышленной индикации. – М.: ВАХЗ, 1975. – с. 32-35.

85. Белов, А.А. К вопросу о токсичности и опасности гидразина и его производных (обзор) [Электронный ресурс]./ А.А. Белов// Промышленная токсикология. – Режим доступа: http://www.medved.kiev.ua/arhiv_mg/st_2000/00_1_6.htm

86. Методы определения КЖРТ и их производных в объектах производственной и окружающей среды / Под редакцией Л.М. Разбитной. – М., 1988. – 338 с.

87. Методы санитарно-химического анализа воздуха и других сред используемые при производстве и применении ракетных топлив / Под ред. И.Е. Бухолова и Э.Д. Сопач. – М., 1971. – 94 с.

88. Инструкция по определению горючего гептила прибором ВПХР индикаторными трубками с одним синим кольцом и точкой. – М.: Химия, 1975.

89. Патент № 1187051. СССР. Способ защиты датчика термохимического сигнализатора/ В.М. Усердный, Л.А. Кулин, В.П. Волосов - № 3563085/24, заяв. 21.01.1983, опуб. 23.10.1985.

90. Патент № 2042128. РФ. Способ определения концентрации гидразинового горючего в воздухе/ А.Ф. Авзалов, А.Н. Литвиненко, И.В. Пашинцев, А.В. Девятин – № 93026681/04, заяв. 11.05.1993, опуб. 20.08.1995.

91. Гречников, А.А. Пьезорезонансный сенсор паров гептила/ А.А. Гречников, А.Н. Могилевский, И.С. Калашникова, В.Н. Перченко // Журнал аналитической химии. – 1999. – Т.54, № 4. – С. 429.

92. Могилевский, А.Н. Определение паров несимметричного димтеилгидразина в воздухе с использованием массочувствительных пьезорезонансных сенсоров/ А.Н. Могилевский, А.А. Гречников, И.С.

Калашникова, В.Н. Перченко // Журнал аналитической химии. – 1999. – Т. 54, № 9. – С. 985-990.

93. Китари-Оглу, И. Полярографическое определение моно- и диметиламина в присутствии 1,1-диметилгидразина/ И.К. Китари-Оглу, М.М. Гольдин, Л.Г. Феоктистов, А.М. Трухан, В.К. Шевченко// Журнал аналитической химии. – 1976. – Т.31, № 8 – С. 1539-1542.

94. Cha, W. Nalinakumari B. High-performance liquid chromatography with fluorescence detection for aqueous analysis of nanogram-level N-nitrosodimethylamine/ W. Cha, P. Fox, //Anal. Chim. Acta. – 2006. – V. 566. – P. 109-116.

95. Газохроматографическое определение N-нитрозодиметиламина (НДМА) в воздухе: Методические указания. – М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004. – 11 с.

96. Michejda, C.J. Addition of complexed amino radicals to conjugated alkenes/ C.J. Michejda, D.H. Campbell //J. Am. Chem. Soc. – 1979. – V. 101, № 26. – P. 7687-7693.

97. Пономаренко, С. А. Одновременное определение некоторых гидразинов и N-нитрозодиметиламина ион-парной хроматографией: дис. канд. хим. наук: 02.00.02 / Пономаренко, Сергей Александрович – М., 2009. – 153 с.

98. Sisler, H.H. The reaction of chloramines with 1,1-dimethylhydrazine. Formation of tetramethyl-2-tetrazene/ H.H. Sisler, R.M. Kren, K. Utyary//Inorg. Chem. – 1969. – V. 8, № 9. – P. 2007-2008.

99. McBride, W.R. Acid decomposition of tetraalkyl-2-tetrazenes in aqueous solution/ W.R. McBride, W.E. Thun//Inorg. Chem. – 1966. – V. 5, № 11. – P. 1846-1850.

100. Kerber, R.C. Reactions of tetramethyl-2-tetrazene with diphenylketene and isocyanates/ R.C. Kerber, T.J. Ryan //J. Org. Chem. – 1971. – V. 36, № 11. – P. 1566-1568.

101. Буряк, А.К. Исследование продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина на модельных сорбентах методом газохроматографии/масс-

спектрометрии/ А.К. Буряк, О.Г. Татаурова, А.В. Ульянов// Масс-спектрометрия. – 2004. – Т.1, № 2. – С. 147-152.

102. Методика выполнения измерений массовой доли тетраметилтетразена (ТМТ) в образцах почв методом ионной хроматографии с амперометрическим детектированием. // Свидетельство ВНИИМС о метрологической аттестации МВИ № 2-02.- Москва, 2009.

103. Сборник методических указаний по определению 1,1-диметилгидразина и продуктов его деструкции в объектах производственной, окружающей среды и биосредах / под общей ред. Горшковой Р.Б. – М.: «ФГБУ ФМБЦ им. А.И. Бурназяна» ФМБА России, 2011. – 727 с.

104. ГН 2.2.5.1313-03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны» [Электронный ресурс]. – М.: Минздрав России, 2003. – режим доступа: <http://www.gosthelp.ru/text/GN225131303Predelnodopust.html>

105. ГН 2.1.7.2735-10 «"Предельно допустимая концентрация (ПДК) 1,1-диметилгидразина (гептила) в почве» [Электронный ресурс]. – Москва, 2010. – режим доступа: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_105242/

106. ГН 2.1.6.1338 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязнены веществ в атмосферном воздухе населенных мест» [Электронный ресурс]. – Москва, 2003. – режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/901865554>

107. ГН 2.1.5.1315-03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования» [Электронный ресурс]. – Москва, 2003. – режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/901862249>

108. Родин И.А. Идентификация и определение продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина методом жидкостной хромато-масс-спектрометрии/ Дисс канд хим. Наук. – М.: 2009. – 172 с.

109. Девярых, Г.Г. Глубокая очистка веществ. Учебное пособие для хим. И хим.-технол. спец. вузов./ Г.Г. Девярых, Ю.Е. Еллиев. – М.: «Высшая школа», 1990. – 192 с.

110. Девярых, Г.Г. Введение в теорию глубокой очистки веществ/ Г.Г. Девярых, Ю.Е. Еллиев. – М.: «Наука», 1981. – 320 с.

111. Хмелева, М.В. Газохроматографическое определение несимметричного диметилгидразина, нитрозодиметиламина и диметиламина в атмосферном воздухе и воздухе рабочей зоны/ М.В. Хмелева, Н.Е. Тюлина, А.Д. Зорин, В.Ф. Занозина, Л.Е. Самсонова// Журнал «Теоретическая и прикладная экология» - 2013 г. – № 2. – С. 113-119

112. Занозина, В.Ф. Результаты экологического мониторинга окружающей природной среды «Объекта ликвидации и разборки ракет в Суроватихе»/ В.Ф. Занозина, А.Д. Зорин, А.Н. Лисовой, М.Л. Маркова, Н.М. Горячева, Н.Е. Тюлина, М.В. Хмелева, И.И. Сарайкин // Тез. докладов 9-ый научно-практический семинар «Экологические проблемы утилизации ракетно-космической и боевой ракетной техники» г.Юбилейный, 22-23 ноября 2007г.

113. Хмелева, М.В. Контроль содержания токсичных компонентов ракетного топлива в газовых выбросах при утилизации ракет / М.В. Хмелева, Л.Е. Самсонова, В.Ф. Занозина, А.Д. Зорин, Д.Р. Гареев // Экологические проблемы промышленных городов. Сборник научных трудов по материалам 6-й Всероссийской научно-практической конференции с международным участием, Часть 2. - Саратов, 2013. – С. 99-110.

114. Зорин, А.Д. Комплексный экологический мониторинг промышленных объектов по обращению с высокотоксичными веществами / А.Д. Зорин, В.Ф. Занозина, Е.Н. Каратаев, М.В. Хмелева, Н.М. Горячева, М.Л. Маркова, Н.Е. Тюлина, С.М. Швецов, Д.Р. Гареев, Л.Е. Самсонова // Экологические проблемы промышленных городов. Сборник научных трудов по материалам 6-й Всероссийской научно-практической конференции с международным участием, Часть 1. - Саратов, 2013. – С. 197-199.

115. Занозина, В.Ф. Независимый экологический мониторинг состояния окружающей природной среды вокруг центра ликвидации межконтинентальных баллистических ракет / В.Ф. Занозина, М.В. Хмелева, Л.Е. Самсонова, А.Д. Зорин, Н.М. Горячева, М.Л. Маркова, Д.Р. Гареев // Экологические проблемы

промышленных городов. Сборник научных трудов по материалам 6-й Всероссийской научно-практической конференции с международным участием, Часть 1. - Саратов, 2013. – С. 192-194.

116. Хмелева, М.В. Исследование процесса окисления и гидролиза 1,1-диметилгидразина и определение продуктов его превращения/ М.В. Хмелева, А.Д. Зорин, В.Ф. Занозина, В.И. Фаерман, Е.Н. Каратаев // Тез. докл. II Международ. Форума «Аналитика и Аналитики». – Воронеж, 2008. – Т.2. – С.447.

117. Хмелева М.В., Изучение воздействия электрического разряда на процесс разложения несимметричного диметилгидразина/ М.В. Хмелева, В.И. Фаерман, А.Д. Зорин, В.Ф. Занозина //Журнал прикладной химии – 2011 г. – № 5. – С. 796 – 801

118. Терней, А.Л. Современная органическая химия. Том 2/ А.Л. Терней. – М.: Мир, 1981. – 655 с.

119. Несмеянов, А.Н. Начало органической химии. Том 2./ А.Н. Несмеянов, Н.А. Несмеянов. – М.: Химия, 1970. – 824 с.

120. Химическая энциклопедия. Том 3./ Редкол.: Кнунянц И. Л. (гл. ред.) и др. – М.: Большая Российская. энцикл. , 1992. – 639 с.

121. Каррер, П. курс органической химии/ П. Каррер. Перевод с нем. — Л.: Гос. научно-техн. изд-во химической литературы, 1960. — 1216 с.

122. Кондратьев, О.Т. Оперативные методы индикации и определения несимметричного диметилгидразина в газовой среде: дис. канд. хим. наук: 02.00.02 / Кондратьев Олег Ташпулатович – Краснодар, 2003. – 112 с.

123. Патент № 2117935 РФ. Способ определения наличия несимметричного диметилгидразина/ В.А. Пашинин, П.Н. Косырев, Д.А. Вайсфельд, П.И. Горупай, В.В. Усин, К.Г. Шеин, С.А. Степанов - № 97119889/25, заяв. 09.12.1997, опуб. 20.08.1998.

124. Ахмеджанова, С.А. Определение несимметричного диметилгидразина методом амперометрического титрования/ С.А. Ахмеджанова, С.В. Ковалева, М.М. Раимжанова // Сборник работ по химии. Алма-Ата. - Вып.6., 1980.-С.56.

125. Патент № 2222006 РФ. Способ инверсионного вольтамперометрического определения несимметричного диметилгидразина/ С.В. Ковалева, О.А. Косьяненко, Н.А. Храмцова, В.П. Гладышев, Е.М. Кулагин – № 2001134484/28, заяв. 17.12.2001, опуб. 20.01.2004.

126. МУК 4.1.2010-05. «Газохроматографическое определение диметиламина (ДМА) в воздухе» [Электронный ресурс]. – режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/1200080949>

127. Методические указания на определение вредных веществ в воздухе. Вып. 1-5 [Электронный ресурс]. – режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/1200042795>

128. Cha, W. High-performance liquid chromatography with fluorescence detection for aqueous analysis of nanogram-level N-nitrosodimethylamine/ W. Cha, P. Fox, B. Nalinakumari //Anal. Chim. Acta. – 2006. V. 566. – P. 109-116.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ

АВ	Атмосферный воздух
АФД	Азотно-фосфорный детектор
ГХ	Газовая хроматография
ДМА	Диметиламин
ДММГ	Диметилметиленигидразин
КРТ	Компоненты ракетного топлива
КХА	Количественный химический анализ
МВИ	Методика выполнения измерений
МС	Масс-спектрометрия
НДМА	Нитрозодиметиламин
НДМГ	Несимметричный диметилгидразин
ОПС	Окружающая природная среда
ПДВ	Предельно-допустимый выброс
ПДК	Предельно-допустимая концентрация
СЗЗ	Санитарно-защитная зона
СФ	Спектрофотометрия
ТМТ	Тетраметилтетразен
ХМС	Хромато-масс-спектрометрия

ПРИЛОЖЕНИЕ 1. Хроматограммы и масс-спектры синтезированных образцов

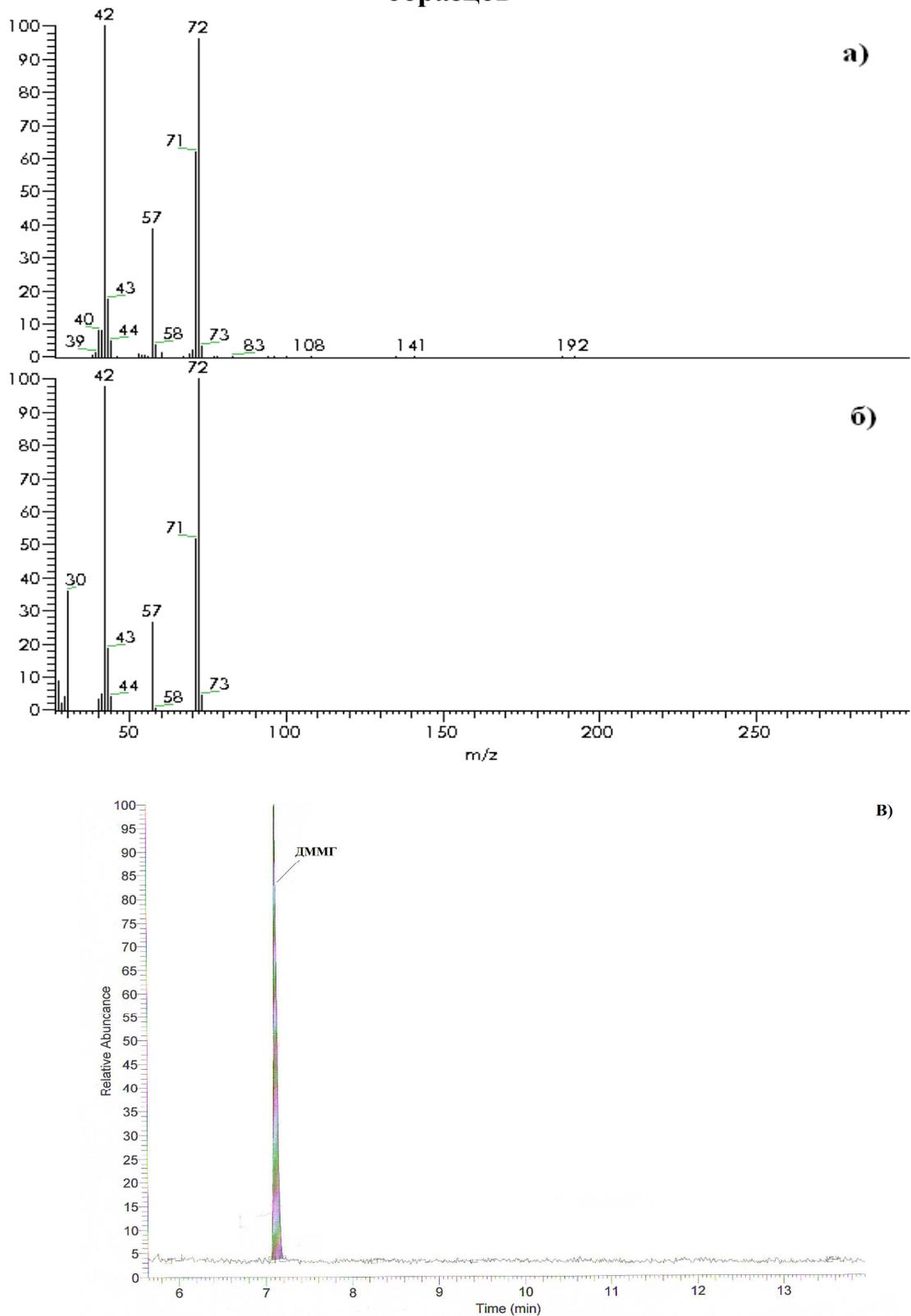


Рисунок П.1. – Хроматограмма и масс-спектры ДММГ

а – масс-спектр синтезированного образца, б – масс-спектр из библиотеки, в – хроматограмма синтезированного образца ДММГ.

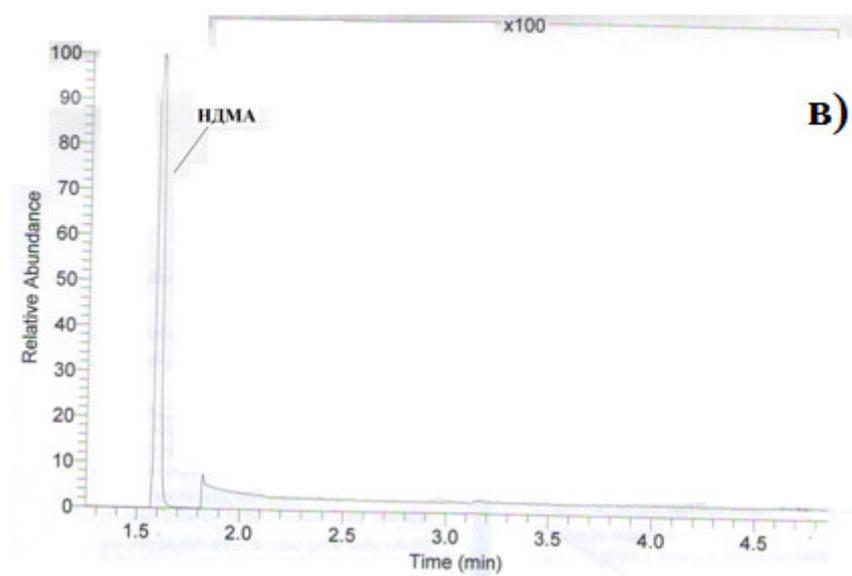
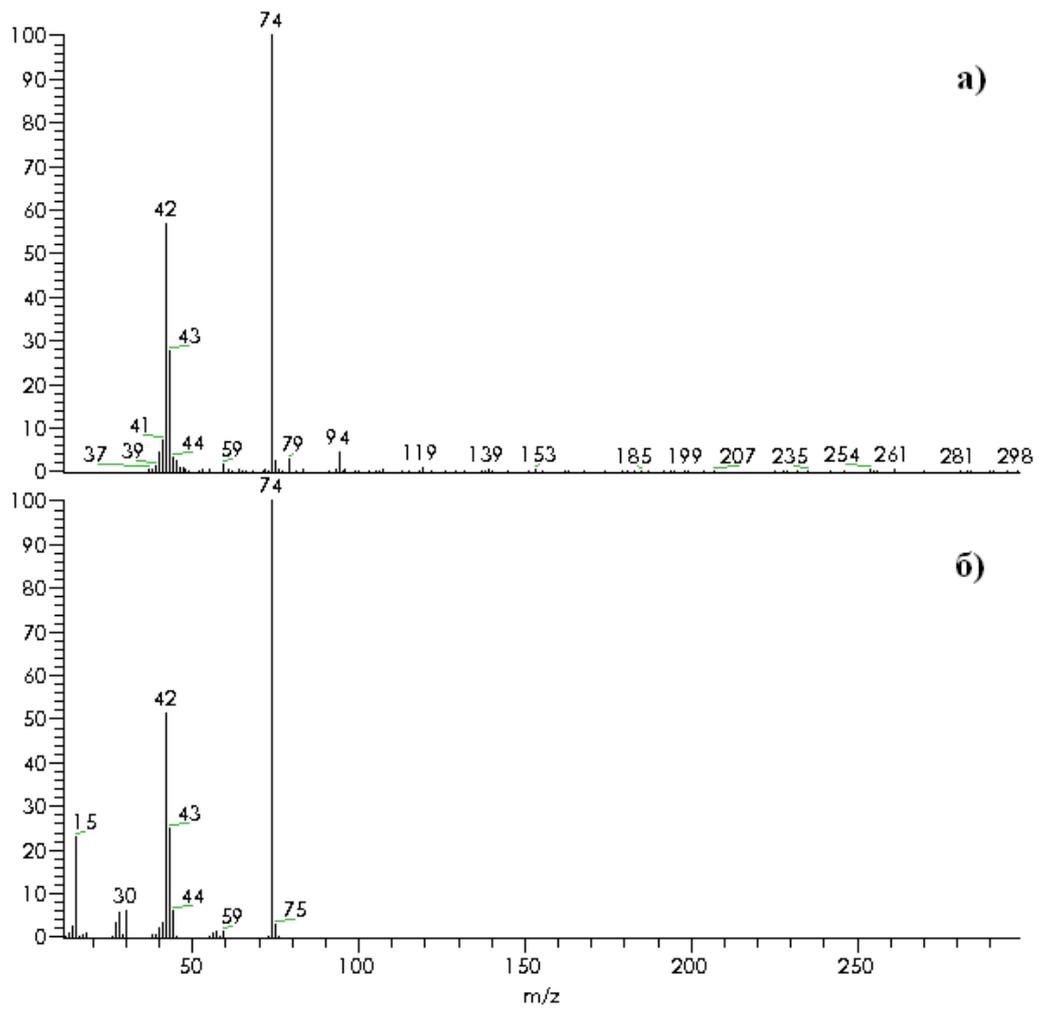


Рисунок П.2. – Масс-спектры и хроматограмма НДМА

а – масс-спектр синтезированного образца, б – масс-спектр из библиотеки, в – хроматограмма синтезированного образца НДМА

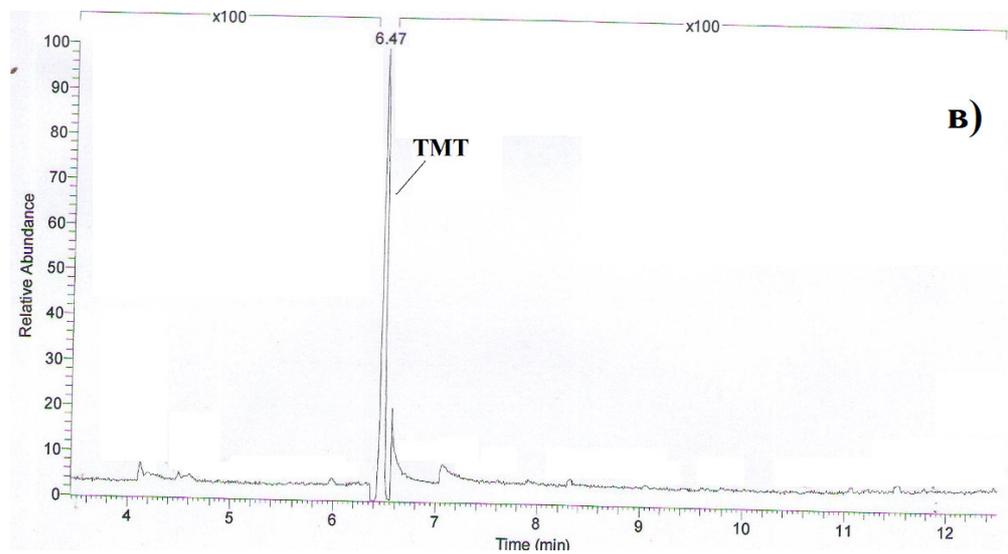
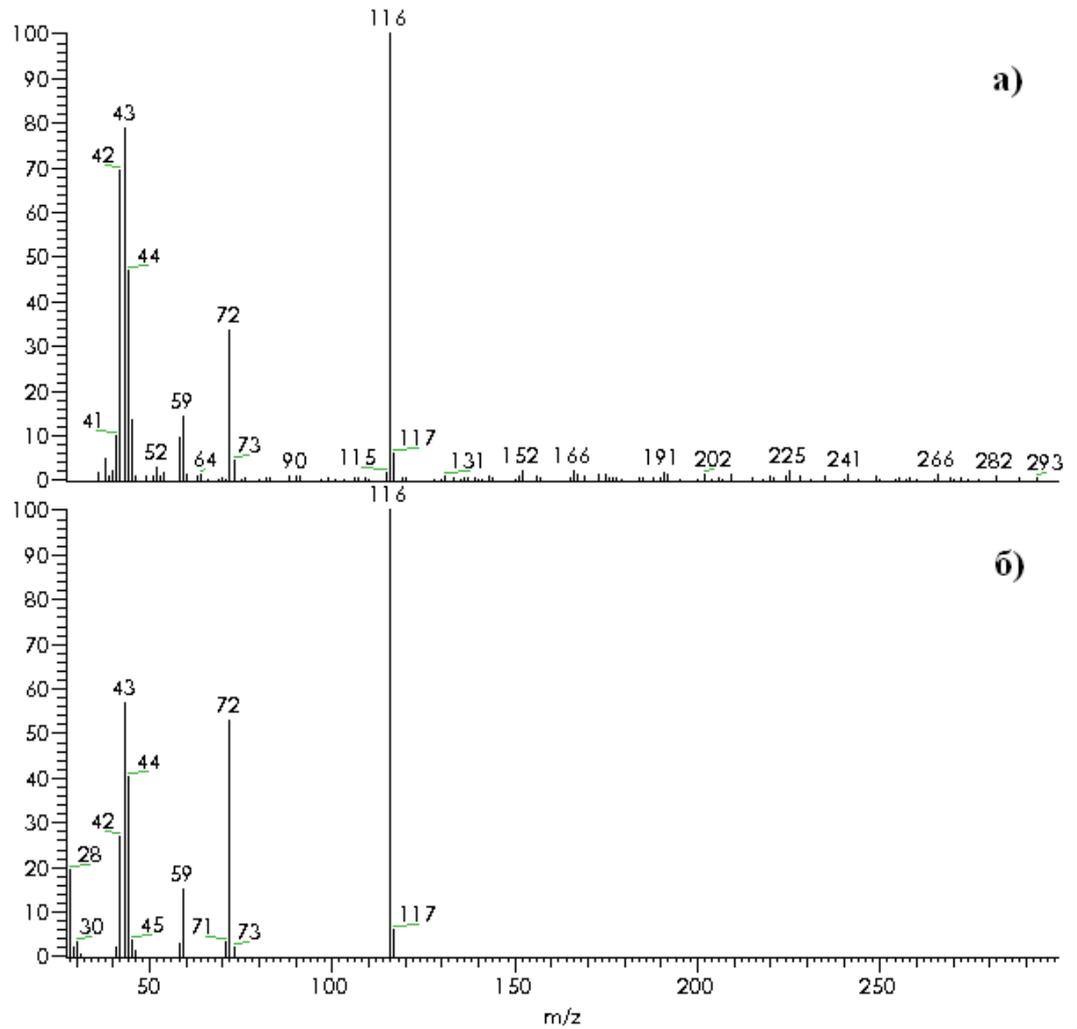


Рисунок П.3. – Масс-спектры и хроматограмма ТМТ

а – масс-спектр синтезированного образца, б – масс-спектр из библиотеки, в – хроматограмма синтезированного образца ТМТ.

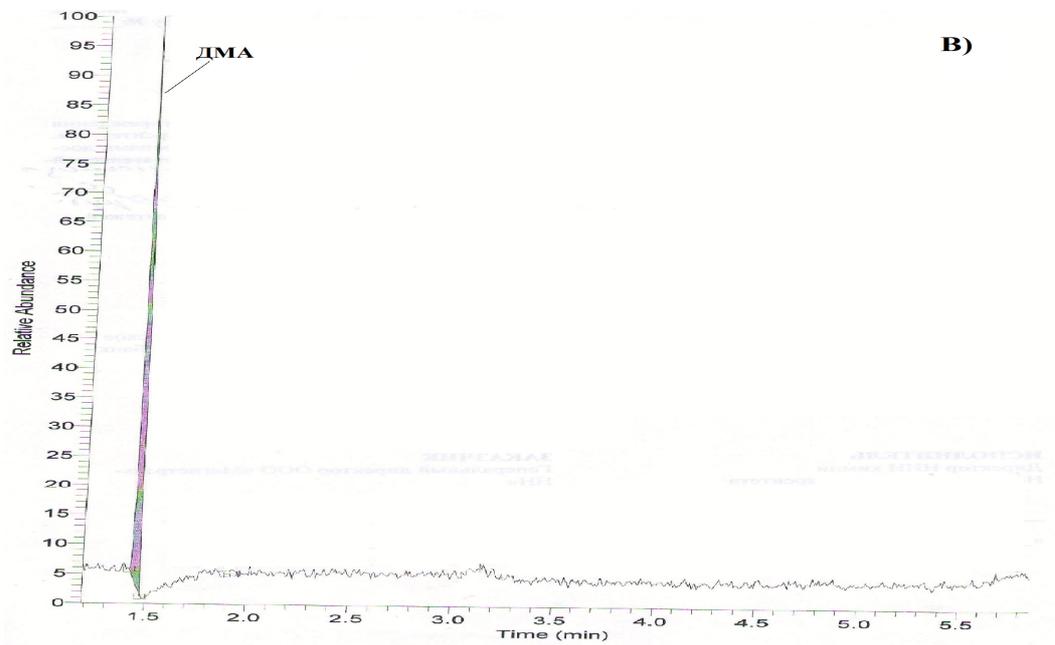
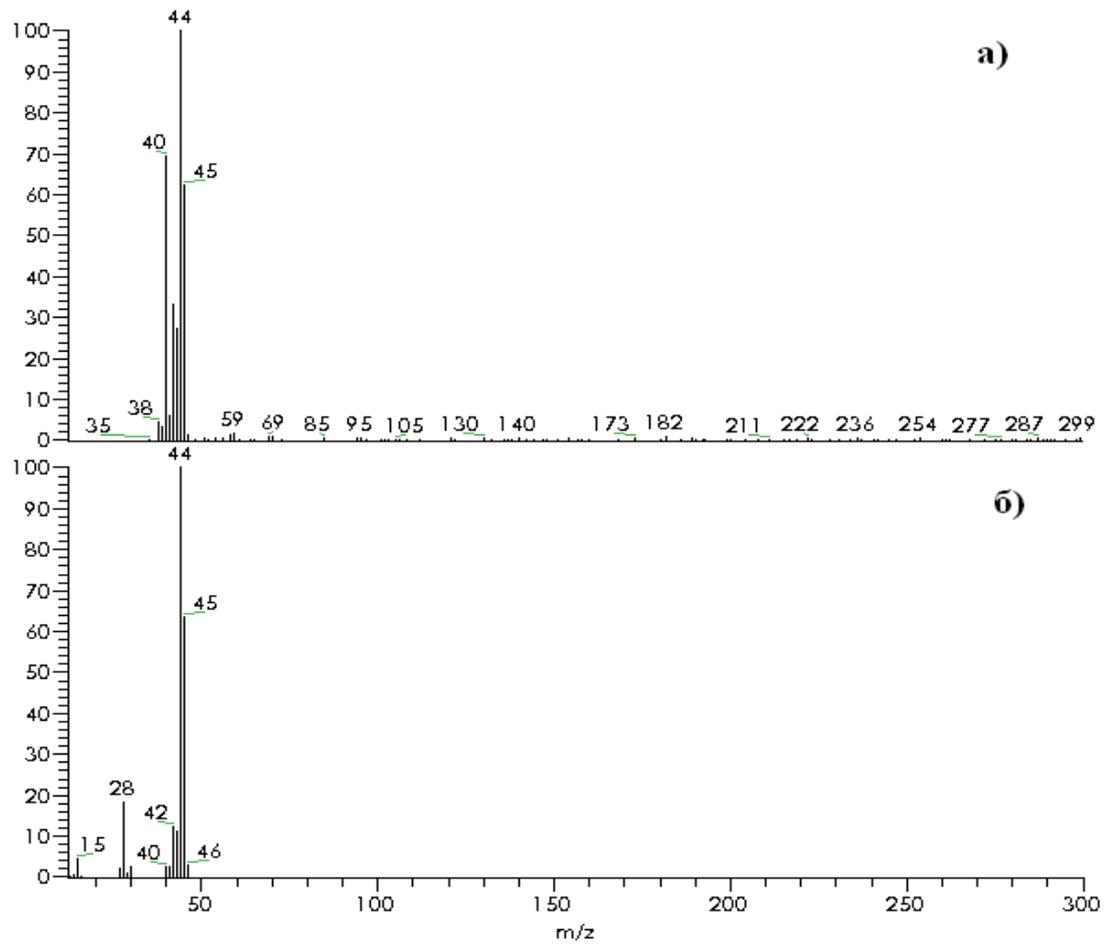


Рисунок П.4. – Масс-спектры и хроматограмма ДМА

а – масс-спектр синтезированного образца, б – масс-спектр из библиотеки, в – хроматограмма синтезированного образца ДМА.

**МЕТОДИКА КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ДИМЕТИЛМЕТИЛЕНГИДРАЗИНА, НИТРОЗОДИМЕТИЛАМИНА,
ДИМЕТИЛАМИНА, ТЕТРАМЕТИЛТЕТРАЗЕНА В НЕСИММЕТРИЧНОМ
ДИМТЕИЛГИДРАЗИНЕ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ.**

1. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

1.1. Настоящий документ устанавливает методику измерений массовой концентрации диметиламина (ДМА), диметилметиленигидразина (ДММГ), нитрозодиметиламина (НДМА), тетраметилтетразена (ТМТ) в несимметричном диметилгидразине (НДМГ).

1.2. Разработанная методика позволяет достичь следующих минимально определяемых концентраций веществ, при вводе в хроматографическую колонку 0,2 мкл пробы:

$C_{\min}(\text{ДМА}) = 8,9 \cdot 10^{-5} \text{ мг/дм}^3$; $C_{\min}(\text{ДММГ}) = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ мг/дм}^3$; $C_{\min}(\text{НДМА}) = 6,3 \cdot 10^{-4} \text{ мг/дм}^3$; $C_{\min}(\text{ТМТ}) = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ мг/дм}^3$.

В литературных источниках значения ПДК для каждого из вышеперечисленных компонентов в жидкой пробе НДМГ не обнаружены.

1.3. Методика предназначена для применения в научно-исследовательских лабораториях, производственных лабораториях предприятий и центрах, осуществляющих оценку соответствия содержания примесей в НДМГ.

2. НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящих методических указаниях использованы ссылки на следующие нормативные документы:

ГН 2.2.5.1313-03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны».(зарегистрированы Министерством юстиции Российской Федерации, регистрационный № 4568 от 9.05.03)

ГОСТ 1.5-2001 Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Общие требования к построению, изложению, оформлению, содержанию и обозначению.

ГОСТ 8.207-76 Государственная система обеспечения единства измерений. Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдений. Основные положения

ГОСТ 8.315-97 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения

ГОСТ 8.417-2002 Государственная система обеспечения единства измерений. Единицы величин

ГОСТ 12.0.003-74 Система стандартов безопасности труда. Опасные и вредные производственные факторы. Классификация

ГОСТ 12.0.004-90 Система стандартов безопасности труда. Организация обучения безопасности труда. Общие положения

ГОСТ 12.1.004-91 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования

ГОСТ 12.1.005-88 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

ГОСТ 12.1.007-76 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 12.1.010-76 Система стандартов безопасности труда. Взрывоопасность. Общие требования

ГОСТ 12.1.016-79 (2001) Система стандартов безопасности труда. Воздух рабочей зоны. Требования к методикам измерения концентраций вредных веществ

ГОСТ 12.4.004-74 Система стандартов безопасности труда. Респираторы фильтрующие противогазовые РПГ-67. Технические условия

ГОСТ 12.4.021-75 Система стандартов безопасности труда. Системы вентиляционные. Общие требования

ГОСТ 61-75 Реактивы. Кислота уксусная. Технические условия

ГОСТ 1770-74 Посуда мерная лабораторная стеклянная, цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 18300-87 Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия

ГОСТ 25336-82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

ГОСТ 28498-90 Термометры жидкостные стеклянные. Общие технические требования. Методы испытаний

ГОСТ 29227-91 (ИСО 835-1-8) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

ГОСТ Р 1.4-2004 Стандартизация в Российской Федерации. Стандарты организаций. Общие положения

ГОСТ Р 1.5-2004 Стандартизация в Российской Федерации. Правила построения, изложения, оформления и обозначения

ГОСТ Р 8.563-2009 Государственная система обеспечения единства измерений.
Методики (методы) измерений

ГОСТ Р 12.1.019-2009 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность.
Общие требования и номенклатура видов защиты

ГОСТ Р ИСО 5725(1-6)-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений

ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025-2006 Общие требования к компетенции испытательных и калибровочных лабораторий

Примечание - При пользовании методикой рекомендуется проверять действие приведенных стандартов в информационной системе общего пользования на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодно издаваемому указателю «Национальные стандарты. Если ссылочный документ заменён (изменён), то при пользовании методикой следует руководствоваться замещающим (изменённым) документом. Если ссылочный документ отменён без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Измерение концентрации ДММГ, НДМА, ТМТ и ДМА в пробе несимметричного диметилгидразина основано на прямом вводе 0,2 мкл жидкой пробы в испаритель газового хроматографа.

Работу выполняли на газовом хроматографе «Цвет-800», снабженным селективным к азотсодержащим соединениям – термоионным детектором. Для разделения газовой смеси использовали стеклянную колонку (длина 2 м, внутренний диаметр 3 мм). Сорбентом служил Хроматон N-AW- HMDS, обработанный спиртовым раствором КОН с нанесенным на него в качестве разделяющей фазы Карбовакса 20 М в количестве 15 % от массы твердого носителя.

4. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА И МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства и материалы, реактивы.

5.1 Средства измерений

5.1.1. Хроматограф лабораторный газовый «Цвет-800» с - 5Е1.550.205 РЭ термоионным детектором, со стеклянной колонкой длиной 2 м

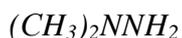
5.1.2. Система обработки хроматографической информации «Цветхром» (или аналог)

- 5.1.3. Весы лабораторные с ценой наименьшего деления не более 0,1 мг, наибольшим пределом взвешивания не более 210 г - ГОСТ 24104-2001
- 5.1.5. Микрошприц М-1 - ТУ 4215-002-50333501-05
- 5.1.6. Колбы мерные на 100, 50, 25 см³ - ГОСТ 1770-74
- 5.1.7. Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1, 2, 5 см³ - ГОСТ 29227-91
- 5.2. Вспомогательные устройства**
- 5.2.1. Дистиллятор - ТУ 61-1-721-79
- 5.2.2. Редуктор водородный - ТУ 26-05-463-76
- 5.2.3. Редуктор кислородный - ТУ 26-05-232-70
- 5.2.4. Колонка хроматографическая стеклянная 200×0,3 см - ГОСТ 16225-20
- 5.2.8. Чашка фарфоровая выпарительная вместимостью 100 см³ - ГОСТ 9147-73
- 5.2.9. Баня водяная - ТУ 64-1-2850-76
- 5.2.10. Насос водоструйный стеклянный - ГОСТ 10696-75
- 5.2.11. Шкаф сушильный - ГОСТ 7365-55
- 5.3. Реактивы и материалы**
- 5.3.1. Азот газообразный технический 1-го сорта - ГОСТ 9293-74
- 5.3.2. Воздух сжатый - ГОСТ 17433-80
- 5.3.3. Водород сжатый газообразный марки Б1 или генератор водорода - ГОСТ 3022-80
- 5.3.4. Вода дистиллированная - ГОСТ 6709-77
- 5.3.5. Спирт этиловый - ГОСТ Р 51652-2000
- 5.3.7. Гексаметилдисилазан, ч. - ТУ 609-11-647-75
- 5.3.8. Толуол, ч.д.а. - ГОСТ 5789-78
- 5.3.9. Ацетон - ГОСТ 2603-79
- 5.3.10. Хлороформ, ч.д.а. - ТУ 2631-020 -12910-58-96
- 5.3.11. Насадка для хроматографической колонки: 15% Carbowax 20M +5% КОН на хроматоне N-AW-HMDS (0.25-0.315 мм).

Примечание: Допускается применение иных средств измерений, вспомогательного оборудования, реактивов и материалов, обеспечивающих показатели точности, установленные для данной методики. Средства измерения должны быть поверены в установленные сроки.

5. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

5.1. Несимметричный диметилгидразин

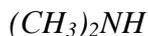


$M=60,10$; $T_{квп.} = 63^{\circ}C$.

Несимметричный диметилгидразин (НДМГ) - легколетучая жидкость, бесцветного или слегка желтоватого цвета, хорошо растворяется в воде, спирте и др. органических растворителях. НДМГ по химической природе представляет собой органическое основание с сильно выраженными восстановительными свойствами.

НДМГ является токсичным соединением, относится к 1 классу опасности для окружающей природной среды. При острых отравлениях поражает ЦНС и печень, высоко токсичен и опасен при любом поступлении в организм.

5.2. Диметиламин

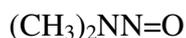


$$M=45,08 ; T_{кип.} = 7,4^{\circ}C.$$

Диметиламин (ДМА) является веществом 2 класса опасности.

Диметиламин при поступлении через органы дыхания и желудочно-кишечный тракт может вызывать острые и хронические отравления. Отмечается выраженный раздражающий эффект на слизистые оболочки носа, горла и глаз. Смерть может наступить от удушья и паралича дыхания. Нарушает функции центральной нервной системы, сердечно-сосудистой системы, печени, почек.

5.3. Нитрозодиметиламин



$$M=74 ; T_{кип.} = 151^{\circ}C.$$

Нитрозодиметиламин (НДМА) – вещество 1 класса опасности, обладает сильным канцерогенным действием и способен накапливаться в организме человека.

Вызывает местное раздражающее действие, воспаление и отек кожных покровов. Способен вызывать острое и хроническое отравление. Концентрации 60-300 мг/м³ при поступлении через органы дыхания являются смертельными для человека. Поражает центральную нервную систему, сердечно-сосудистую систему, органы дыхания, кровь, печень, почки.

5.4. Тетраметилтетразен



$$M=116,17 ; T_{кип.} = 70^{\circ}C \text{ (при 97 мм.рт.ст.)}.$$

ТМТ принадлежит к 3 классу опасности и его содержание нормируется в окружающей среде наряду с НДМА и НДМГ. Вследствие способности накапливаться в глубинных слоях почвы ТМТ является одним из загрязнителей окружающей среды, однако в воздухе и в воде разлагается достаточно быстро.

Тетраметилтетразен при остром отравлении вызывает раздражение слизистых дыхательных путей, угнетение центральной нервной системы, сердечно-сосудистой системы, нарушение функции печени, почек, иммунитета, изменение показателей крови. При попадании на кожу отмечается гиперемия, дерматит, при попадании на слизистую глаза - конъюнктивит. Порог запаха для человека - 0,007 мг/м³.

5.5. Диметилметиленгидразин



$M=72$; $T_{кип.} = 72^{\circ}C$.

Сведения о химических и токсических свойствах диметилметиленгидразина в доступной (открытой) литературе не обнаружены.

5.4. При выполнении измерений концентраций ДММГ, НДМА, ДМА, ТМТ в НДМГ соблюдаются следующие требования:

К работе допускаются лица, сдавшие экзамен по технике безопасности согласно ГОСТ 12.0.004.

Работы по подготовке и проведению измерений проводятся в соответствии с требованиями безопасности при работе в химической лаборатории - ГОСТ 12.0.003, с химическими реактивами по ГОСТ 12.4.021 и ГОСТ 12.4.007, при эксплуатации электрооборудования-ГОСТ Р 12.1.019.

В помещениях для производства работ должны выполняться общие требования пожаро- и взрывоопасности, установленные ГОСТ 12.1.010 и ГОСТ 12.1.004.

Все работы с ДММГ, НДМА, ДМА, ТМТ и самим НДМГ проводят в вытяжном шкафу при включенной вентиляции в защитных очках и резиновых перчатках.

В комнате в период работы не должно быть источников открытого пламени, включенных электроприборов с открытой спиралью.

Около работающего должны находиться:

- противогаз;
- средства тушения: песок, асбестовое одеяло, совок, огнетушитель любой марки;
- средства дегазации: силикагель, 10% раствор хлорного железа или хлорная известь, 5% раствор уксусной кислоты.

Исходное вещество, а также все растворы отбирают пипетками с помощью резиновой груши.

Посуду после работы дегазируют 10% раствором хлорного железа или 5 % раствором уксусной кислоты. Отработанные растворы собирают в специальную емкость, разбавляют водой и сливают в канализацию.

При проливах рабочих растворов место пролива дегазируют 10% раствором хлорного железа или 5% раствором уксусной кислоты.

Все работы по дегазации проводят в противогазе и резиновых перчатках.

При попадании ДММГ, НДМА, ДМА, ТМТ и НДМГ их растворов на кожу, его сразу обильно смывают водой, затем водой с мылом; при попадании в глаза следует немедленно сильно промыть водой и отправить пострадавшего в медпункт.

6. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ЛИЦ, ВЫПОЛНЯЮЩИХ ИЗМЕРЕНИЯ

К выполнению измерений и обработке их результатов могут быть допущены лица, имеющие квалификацию не ниже лаборанта-химика, ознакомленного с действующими правилами безопасности.

7. УСЛОВИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

7.1. Процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят в нормальных условиях согласно ГОСТ 15150-69 при температуре воздуха $20\pm 5^\circ\text{C}$, атмосферном давлении 630-800 мм рт.ст. и влажности воздуха не более 80%.

7.2. Выполнение измерений на газовом хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору и настоящей методикой.

8. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

Перед выполнением измерений проводят следующие работы:

- приготовление растворов реактивов,
- подготовка хроматографа к работе,
- приготовление растворов для градуировки,
- установление градуировочного коэффициента.

8.1.1. Приготовление растворов реактивов

Раствор гексаметилдисилазана. 5 см³ гексаметилдисилазана растворяют в 30 см³ толуола.

Раствор гидроксида калия. Растворяют 0,1 г гидроксида калия в 60 см³ этилового спирта.

Раствор Carbowax 20M. 0,3 г Carbowax 20M растворяют в 60 см³ хлороформа.

8.1.2. Подготовка хроматографа к работе

Подготовка хроматографа к работе включает несколько этапов: 1. Подготовка хроматографической колонки; 2. Подготовка твердой фазы; 3. Установление режимов газохроматографического анализа.

Подготовку хроматографической колонки проводят следующим образом: хроматографическую стеклянную колонку промывают дистиллированной водой, ацетоном, толуолом, сушат и наполняют раствором гексаметилдисилазана в толуоле. Этим же раствором обрабатывают стекловату, используемую для удерживания насадки в колонке. Через 5-6 ч раствор сливают, колонку высушивают в потоке азота, а стекловату в сушильном шкафу при 100-110°C.

Подготовка твердой фазы. В фарфоровую чашку насыпают 2 г хроматона и заливают 60 см³ 5% -ного раствора гидроксида калия в этаноле. Затем насадку нагревают на водяной бане до сыпучего состояния, при этом этиловый спирт испаряется. Далее насадку в фарфоровой чашке заливают 60 см³ раствора Карбовакс-20М в хлороформе. Через некоторое время насадку высушивают при 100-110°С. Силанизированную стеклянную колонку наполняют подготовленным сорбентом (конец колонки, входящий в испаритель, оставляли пустым). Колонку подсоединяют к испарителю и кондиционируют в течение 10-12 ч без подсоединения к детектору при постепенном повышении температуры от 50 до 150°С и расходе газа-носителя 20 см³/мин. Подготовленную таким образом колонку охлаждают до комнатной температуры и подсоединяют к детектору хроматографа.

Условия ГХ анализа.

Газохроматографическое разделение смеси НДМГ, ДММГ, НДМА, ТМТ и ДМА проводят при следующих оптимальных условиях:

- температура хроматографической колонки	- 80 °С
- температура испарителя	- 120 °С
- температура детектора	- 320°С
- скорость подачи газа-носителя (азот)	- 28 мл/мин
- скорость подачи водорода	- 16 мл/мин
- скорость подачи воздуха	- 150 мл/мин.

Регистрация сигналов детектора и обсчет хроматограмм проводится с использованием программного комплекса «ЦветХром».

Объем пробы НДМГ, вводимой в колонку хроматографа, составляет 0,2 мкл.

Времена выхода компонентов определяют по подсадкам предварительно синтезированных индивидуальных веществ.

Времена их выхода:

ДМА – 18 сек,

НДМГ – 56 сек,

ДММГ - 58 сек,

ТМТ – 207 сек,

НДМА – 672 сек.

Для количественной оценки примесей в исходном техническом образце НДМГ и очищенном, используют градуировочную зависимость.

8.1.3. Приготовление растворов для градуировки,

Градуировочную характеристику устанавливают методом абсолютной градуировки.

Для приготовления градуировочных растворов используют синтезированные ДМА, НДМА, ДММГ и ТМТ или купленные чистые вещества.

Градуировочные растворы готовят следующим образом:

- Приготовление градуировочной смеси № 1 С(ДМА)= 0,0010 мг/л, С (ДММГ)= 0,0006 мг/л, С (НДМА)= 0,0013 мг/л, С(ТМТ)= 0,0006 мг/л

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 25 мл наливают 10-15 мл этилового спирта и микрошприцем вместимостью 10 мкл вносят по 20 мкл диметиламина, диметилметиленгидразина, нитрозодиметиламина и тетраметилтетразена. Содержимое колбы перемешивают и доводят до метки этиловым спиртом.

- Приготовление градуировочной смеси № 2 С (ДМА)= 0,0003 мг/л, С (ДММГ)= 0,0002 мг/л, С (НДМА)= 0,0009 мг/л, С(ТМТ)= 0,0002 мг/л.

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 25 мл наливают 10-15 мл этилового спирта и пипеткой вносят 8,5 мл градуировочной смеси №1. Содержимое колбы перемешивают и доводят до метки этиловым спиртом.

- Приготовление градуировочной смеси № 3 С (ДМА)= 0,0001 мг/л, С (ДММГ)= 0,0001 мг/л, С (НДМА)= 0,0006 мг/л, С (ТМТ)= 0,0001 мг/л.

В мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 25 мл наливают 10-15 мл этилового спирта и пипеткой вносят 8,5 мл градуировочной смеси № 2. Содержимое колбы перемешивают и доводят до метки этиловым спиртом.

Составы и концентрации градуировочных растворов приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2. – Составы и концентрации градуировочных растворов

№ раствора	Концентрации веществ в растворе, мг/л			
	ДМА	НДМА	ДММГ	ТМТ
1	0,0010	0,0013	0,0006	0,0006
2	0,0003	0,0009	0,0002	0,0002
3	0,0001	0,0006	0,0001	0,0001

После приготовления растворов записывают хроматограммы анализа каждой градуировочной смеси. Для каждого компонента смеси регистрируют время удерживания и площади пиков. Измерение выполняют не менее трех раз. Типовая хроматограмма анализа градуировочной смеси для определения содержания ДМА, ДММГ, ТМТ, НДМА представлена на рисунке 1.

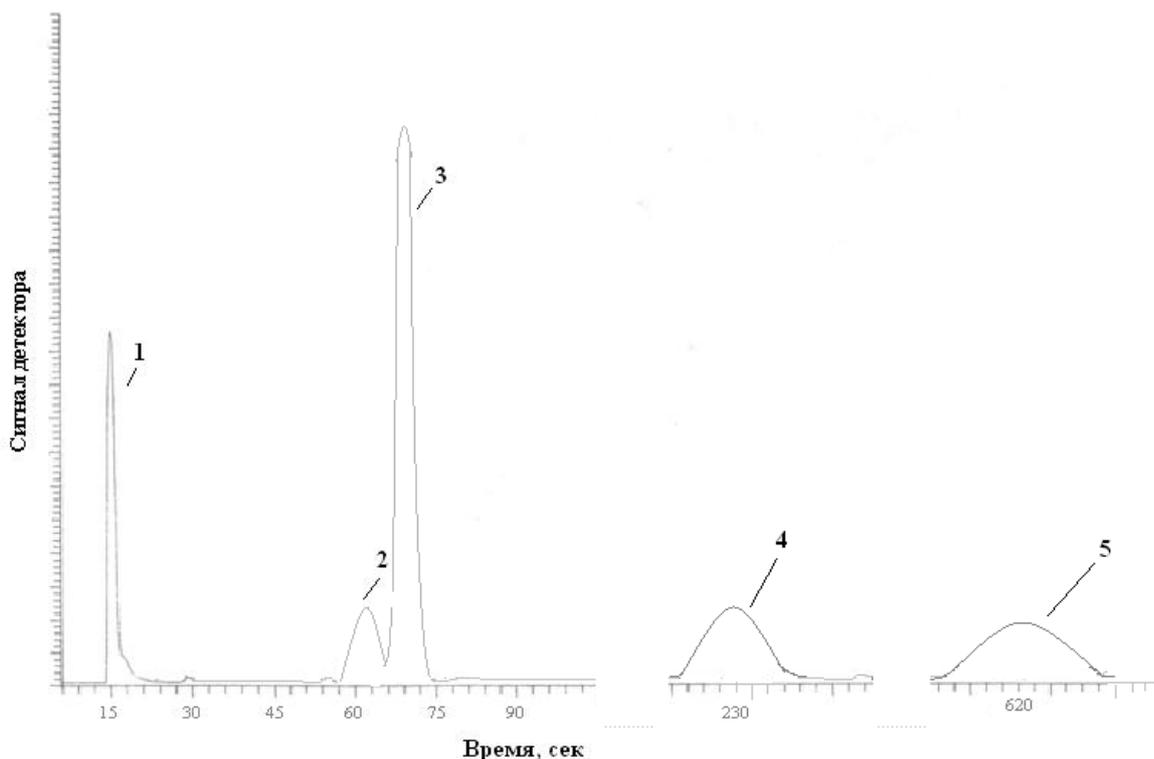


Рисунок 1. Хроматограмма анализа градуировочной смеси
1 - ДМА; 2 - ДММГ; 3 – этиловый спирт; 4 – ТМТ; 5 – НДМА.

8.1.4. Установление градуировочного коэффициента

На полученной хроматограмме автоматически определяют площадь пика и по средним результатам измерений строят градуировочную характеристику. По средним результатам нескольких измерений рассчитывают градуировочный коэффициент по формуле:

$$K=C/S$$

где C – концентрация определяемого компонента в смеси, мг/л;

S – площадь определяемого компонента, мВ*с.

9. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Выполнение измерений содержания ДММГ, НДМА, ДМА и ТМТ в НДМГ выполняют следующим образом:

9.1. Контролируют выход хроматографа на режим работы в соответствии п. 8.1.3. настоящей методики.

9.2. Из емкости с основным веществом (НДМГ) микрошприцом отбирается проба на анализ и вводится в испаритель хроматографа. Объем пробы НДМГ составит 0,2 мкл.

10. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

На полученной хроматограмме автоматически рассчитывается площадь определяемых соединений (ДММГ, НДМА, ДМА, ТМТ).

Используя градуировочный коэффициент рассчитывается концентрация ДММГ, НДМА, ДМА, ТМТ (мг/см³), вычисляют по формуле:

$$C=K \cdot S \quad (2)$$

где: S – площадь НДМГ, мВ*с ; K-градуировочный коэффициент, $\frac{мг / см^3}{мВ * с}$.

11. КОНТРОЛЬ ПОГРЕШНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

При обработке результатов анализа пользуются следующими формулами:

1.) Для выборки n-результатов рассчитывают среднее значение

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

2.) Определение средней квадратичной погрешности серии измерений

$$S_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}}$$

3.) Нахождение границ доверительного интервала (абсолютная погрешность результата измерений)

$$\Delta x = t_{p,f} * S_{\bar{x}}$$

$t_{p,f}$ – коэффициент Стьюдента (p– заданное значение доверительной вероятности, f – число проведенных измерений f = n-1)

4.) Запись окончательного результата

$$X = \bar{x} \pm \Delta x$$

5.) Оценка относительной погрешности результата серии измерений

$$\varepsilon = \frac{\Delta x}{\bar{x}} * 100\%$$

Полученное значение не должно превышать 0,15.

Контроль погрешности проводят не реже 1 раза в месяц.

Результаты оформляют в рабочей документации исполнителя МКХА.

При повышении установленных нормативов проверяют правильность заданных параметров анализа, исправность хроматографа. Проводят проверку газовой линии хроматографа и детектора при максимально высокой допустимой температуре, как это рекомендовано техническим описанием и инструкцией по эксплуатации прибора. Более тщательно выполняют градуировку.

**МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕСИММТРИЧНОГО ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА,
НИТРОЗОДИМЕТИЛАМИНА И ДИМЕТИЛАМИНА В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ,
ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ И ВЕНТИЛЯЦИОННЫХ ВЫБРОСАХ
ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

1. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

1.1. Настоящий документ устанавливает методику измерений массовой концентрации несимметричного диметилгидразина (НДМГ), диметиламина (ДМА) и нитрозодиметиламина (НДМА) в атмосферном воздухе, воздухе рабочей зоны и вентиляционных выбросах в диапазоне концентраций (0,00015 – 2,5) мг/м³ при отборе 100 дм³.

1.2. Разработанная методика позволяет достичь следующих минимально определяемых концентраций веществ, при отборе 100 л пробы воздуха:

$$C(\text{НДМГ}) = 3 \cdot 10^{-4} \text{ мг/м}^3; C(\text{НДМА}) = 3 \cdot 10^{-5} \text{ мг/м}^3; C(\text{ДМА}) = 2 \cdot 10^{-6} \text{ мг/м}^3.$$

1.3. Методика предназначена для применения в научно-исследовательских лабораториях, производственных лабораториях предприятий и центрах, осуществляющих оценку соответствия гигиеническому нормативу содержания НДМГ, ДМА и НДМА в пробах атмосферного воздуха, воздуха рабочей зоны и вентиляционных выбросах.

2. НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящих методических указаниях использованы ссылки на следующие нормативные документы:

ГН 2.2.5.1313-03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны».(зарегистрированы Министерством юстиции Российской Федерации, регистрационный № 4568 от 9.05.03)

ГОСТ 1.5-2001 Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Общие требования к построению, изложению, оформлению, содержанию и обозначению.

ГОСТ 8.207-76 Государственная система обеспечения единства измерений. Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдений. Основные положения

ГОСТ 8.315-97 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения

ГОСТ 8.417-2002 Государственная система обеспечения единства измерений. Единицы величин

ГОСТ 12.0.003-74 Система стандартов безопасности труда. Опасные и вредные производственные факторы. Классификация

ГОСТ 12.0.004-90 Система стандартов безопасности труда. Организация обучения безопасности труда. Общие положения

ГОСТ 12.1.004-91 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования

ГОСТ 12.1.005-88 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

ГОСТ 12.1.007-76 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 12.1.010-76 Система стандартов безопасности труда. Взрывоопасность. Общие требования

ГОСТ 12.1.016-79 (2001) Система стандартов безопасности труда. Воздух рабочей зоны. Требования к методикам измерения концентраций вредных веществ

ГОСТ 12.4.004-74 Система стандартов безопасности труда. Респираторы фильтрующие противогазовые РПГ-67. Технические условия

ГОСТ 12.4.021-75 Система стандартов безопасности труда. Системы вентиляционные. Общие требования

ГОСТ 61-75 Реактивы. Кислота уксусная. Технические условия

ГОСТ 1770-74 Посуда мерная лабораторная стеклянная, цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 4204-77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 18300-87 Спирт этиловый ректифицированный технический. Технические условия

ГОСТ 25336-82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

ГОСТ 28498-90 Термометры жидкостные стеклянные. Общие технические требования. Методы испытаний

ГОСТ 29227-91 (ИСО 835-1-8) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

ГОСТ Р 1.4-2004 Стандартизация в Российской Федерации. Стандарты организаций. Общие положения

ГОСТ Р 1.5-2004 Стандартизация в Российской Федерации. Правила построения, изложения, оформления и обозначения

ГОСТ Р 8.563-2009 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики (методы) измерений

ГОСТ Р 12.1.019-2009 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты

ГОСТ Р ИСО 5725(1-6)-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений

ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025-2006 Общие требования к компетенции испытательных и калибровочных лабораторий

Примечание - При пользовании методикой рекомендуется проверять действие приведенных стандартов в информационной системе общего пользования на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодно издаваемому указателю «Национальные стандарты. Если ссылочный документ заменён (изменён), то при пользовании методикой следует руководствоваться замещающим (изменённым) документом. Если ссылочный документ отменён без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Измерение содержания НДМГ, НДМА и ДМА в атмосферном воздухе, воздухе рабочей зоны и вентиляционных выбросах выполняют методом газовой хроматографии. Работа выполнялась на газовом хроматографе «Цвет-800», снабженным селективным к азотсодержащим соединениям – термоионным детектором. Разделение газовой смеси осуществлялось в стеклянной колонке (длина 2 м, внутренний диаметр 3 мм). В качестве сорбента использовался Хроматон N-AW- HMDS, предварительно обработанный спиртовым раствором КОН с нанесенным на него в качестве разделяющей фазы Карбовакс 20 М в количестве 15 % от массы твердого носителя.

Для отбора воздушных проб использовали стандартные стеклянные трубки СТ-212, наполненные стеклянной крошкой (0,5-1 мм) с нанесенной на них пленкой 15%-го раствора H_2SO_4 .

При прохождении через слой сорбента НДМГ, содержащийся в воздухе, реагирует с серной кислотой в результате чего образуется сульфат диметилгидразина – нелетучее, устойчивое соединение. НДМГ содержащийся в пробах воздуха надежно фиксируется в пробоотборнике, сохраняясь в солевой форме в неизменном виде длительное время.

После отбора проб воздуха сорбционные трубки обрабатывают 3-мя $см^3$ дистиллированной воды. 2 $см^3$ промывных вод помещают в герметичные флаконы со щелочью

(КОН) и выдерживают в течение 15 мин при 80°C. Берется большой избыток КОН для предотвращения образования гидразингидрата.

В газовой фазе анализируемые компоненты находятся в своей аналитической форме – в виде летучих соединений. Для хроматографического анализа из флакона отбирают 1 см³ газовой фазы.

4. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА И МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства и материалы, реактивы.

5.1 Средства измерений

- 5.1.1. Хроматограф лабораторный газовый «Цвет-800» с термоионным детектором, со стеклянной колонкой длиной 2 м - 5Е1.550.205 РЭ
- 5.1.2. Система обработки хроматографической информации «Цветхром» (или аналог)
- 5.1.3. Весы лабораторные с ценой наименьшего деления не более 0,1 мг, наибольшим пределом взвешивания не более 210 г - ГОСТ 24104-2001
- 5.1.4. Пробоотборное устройство, аспиратор ОП-824 ТЦ
- 5.1.5. Микрошприц МШ-10М - ТУ 2.833.106
- 5.1.6. Колбы мерные на 100, 50, 25 см³ - ГОСТ 1770-74
- 5.1.7. Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1, 2, 5 см³ - ГОСТ 29227-91

5.2. Вспомогательные устройства

- 5.2.1. Дистиллятор - ТУ 61-1-721-79
- 5.2.2. Редуктор водородный - ТУ 26-05-463-76
- 5.2.3. Редуктор кислородный - ТУ 26-05-232-70
- 5.2.4. Колонка хроматографическая стеклянная 200×0,3 см - ГОСТ 16225-20
- 5.2.5. Трубки сорбционные СТ-212 (маркировка 2) - ТУ 25-1110.039-82
- 5.2.6. Флаконы пенициллиновые вместимостью 25 см³ с резиновыми пробками и алюминиевыми колпачками
- 5.2.7. Пресс для обжима колпачков на флаконах - ТУ 42-2-2442-73
- 5.2.8. Чашка фарфоровая выпарительная вместимостью 100 см³ - ГОСТ 9147-73
- 5.2.9. Баня водяная - ТУ 64-1-2850-76
- 5.2.10. Насос водоструйный стеклянный - ГОСТ 10696-75
- 5.2.11. Шкаф сушильный - ГОСТ 7365-55

5.3. Реактивы и материалы

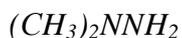
- 5.3.1. Азот газообразный технический 1-го сорта - ГОСТ 9293-74
- 5.3.2. Воздух сжатый - ГОСТ 17433-80
- 5.3.3. Водород сжатый газообразный марки Б1 или генератор водорода - ГОСТ 3022-80
- 5.3.4. Вода дистиллированная - ГОСТ 6709-77
- 5.3.5. Калия гидроксид, ч.д.а. - ГОСТ 24363-80
- 5.3.6. Кислота серная, ос.ч. - ГОСТ 14262-78
- 5.3.7. Гексаметилдисилазан, ч. - ТУ 609-11-647-75

- 5.3.8. Толуол, ч.д.а. - ГОСТ 5789-78
 5.3.9. Ацетон - ГОСТ 2603-79
 5.3.10. Хлороформ, ч.д.а. - ТУ 2631-020 -
 12910-58-96
 5.3.11. Насадка для хроматографической колонки: 15%
 Carbowax 20M +5% КОН на хроматоне N-AW-HMDS
 (0.25-0.315 мм).

Примечание: Допускается применение иных средств измерений, вспомогательного оборудования, реактивов и материалов, обеспечивающих показатели точности, установленные для данной методики. Средства измерения должны быть поверены в установленные сроки.

5. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

5.1. Несимметричный диметилгидразин



$$M=60,10 ; T_{\text{кип.}} = 63^{\circ}C.$$

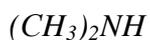
Несимметричный диметилгидразин (НДМГ) - легколетучая жидкость, бесцветного или слегка желтоватого цвета, хорошо растворяется в воде, спирте и др. органических растворителях. НДМГ по химической природе представляет собой органическое основание с сильно выраженными восстановительными свойствами.

НДМГ является токсичным соединением, относится к 1 классу опасности для окружающей природной среды. При острых отравлениях поражает центральную нервную систему (ЦНС) и печень, высоко токсичен и опасен при любом поступлении в организм.

ПДК в атмосферном воздухе – 0,001 мг/м³

ПДК в воздухе рабочей зоны – 0,1 мг/м³.

5.2. Диметиламин



$$M=45,08 ; T_{\text{кип.}} = 7,4^{\circ}C.$$

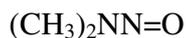
Диметиламин (ДМА) является веществом 2 класса опасности.

Диметиламин при поступлении через органы дыхания и желудочно-кишечный тракт может вызывать острые и хронические отравления. Отмечается выраженный раздражающий эффект на слизистые оболочки носа, горла и глаз. Смерть может наступить от удушья и паралича дыхания. Нарушает функции центральной нервной системы, сердечно-сосудистой системы, печени, почек.

ПДК в атмосферном воздухе – 0,005 мг/м³

ПДК в воздухе рабочей зоны – 1,0 мг/м³.

5.3. Нитрозодиметиламин



$M=74$; $T_{\text{кип.}} = 151^\circ\text{C}$.

Нитрозодиметиламин (НДМА) – вещество 1 класса опасности, обладает очень сильным канцерогенным действием и способен накапливаться в организме человека.

Вызывает местное раздражающее действие, воспаление и отек кожных покровов. Способен вызывать острое и хроническое отравление. Концентрации 60-300 мг/м³ при поступлении через органы дыхания являются смертельными для человека. Поражает центральную нервную систему, сердечно-сосудистую систему, органы дыхания, кровь, печень, почки.

ПДК в атмосферном воздухе – 0,00005 мг/м³

ПДК в воздухе рабочей зоны – 0,01 мг/м³.

5.4. При выполнении измерений концентраций НДМГ, НДМА, ДМА в воздухе соблюдаются следующие требования:

К работе допускаются лица, сдавшие экзамен по технике безопасности согласно ГОСТ 12.0.004.

Работы по подготовке и проведению измерений проводятся в соответствии с требованиями безопасности при работе в химической лаборатории - ГОСТ 12.0.003, с химическими реактивами по ГОСТ 12.4.021 и ГОСТ 12.4.007, при эксплуатации электрооборудования-ГОСТ Р 12.1.019.

В помещениях для производства работ должны выполняться общие требования пожаро- и взрывоопасности, установленные ГОСТ 12.1.010 и ГОСТ 12.1.004.

Все работы с НДМГ, НДМА и ДМА проводят в вытяжном шкафу при включенной вентиляции в защитных очках и резиновых перчатках.

В комнате в период работы не должно быть источников открытого пламени, включенных электроприборов с открытой спиралью.

Около работающего должны находиться:

-противогаз;

-средства тушения: песок, асбестовое одеяло, совок, огнетушитель любой марки;

-средства дегазации: силикагель, 10% раствор хлорного железа или хлорная известь, 5% раствор уксусной кислоты.

Исходное вещество, а также все растворы отбирают пипетками с помощью резиновой груши.

Посуду после работы дегазируют 10% раствором хлорного железа или 5 % раствором уксусной кислоты. Отработанные растворы собирают в специальную емкость, разбавляют водой и сливают в канализацию.

При проливах рабочих растворов место пролива дегазируют 10% раствором хлорного железа или 5% раствором уксусной кислоты.

Все работы по дегазации проводят в противогазе и резиновых перчатках.

При попадании НДМГ, НДМА и ли ДМА их растворов на кожу, его сразу обильно смывают водой, затем водой с мылом; при попадании в глаза следует немедленно сильно промыть водой и отправить пострадавшего в медпункт.

6. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ЛИЦ, ВЫПОЛНЯЮЩИХ ИЗМЕРЕНИЯ

К выполнению измерений и обработке их результатов могут быть допущены лица, имеющие квалификацию не ниже лаборанта-химика, ознакомленного с действующими правилами безопасности.

7. УСЛОВИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

7.1. Процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят в нормальных условиях согласно ГОСТ 15150-69 при температуре воздуха $20\pm 5^{\circ}\text{C}$, атмосферном давлении 630-800 мм рт.ст. и влажности воздуха не более 80%.

7.2. Выполнение измерений на газовом хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору и настоящей методикой.

8. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

Перед выполнением измерений проводят следующие работы:

- подготовка пробоотборного устройства,
- приготовление растворов реактивов,
- подготовка хроматографа к работе,
- приготовление растворов для градуировки,
- установление градуировочного коэффициента,
- подготовка сорбционных трубок,
- отбор и подготовка проб воздуха к измерению.

8.1.1. Подготовка пробоотборного устройства, аспиратора ОП-824 ТЦ Подготовка пробоотборного устройства к работе и вывод прибора на рабочий режим осуществляется в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

8.1.2. Приготовление растворов реактивов

Раствор гексаметилдисилазана. 5 см³ гексаметилдисилазана растворяют в 30 см³ толуола.

Раствор гидроксида калия. Растворяют 0,1 г гидроксида калия в 60 см³ этилового спирта.

Серной кислоты 15%-й раствор. В мерную колбу вместимостью 100 см³ вносят 50-60 см³ дистиллированной воды, добавляют 8,2 см³ концентрированной серной кислоты и доводят объем до метки дистиллированной водой.

Серной кислоты 1,5%-й раствор. В мерную колбу вместимостью 1000 см³ вводят 100 см³ 15%-го раствора серной кислоты и доводят до метки дистиллированной водой.

Раствор Carbowax 20M. 0,3 г Carbowax 20M растворяют в 60 см³ хлороформа.

8.1.3. Подготовка хроматографа к работе

Подготовка хроматографа к работе включает несколько этапов: 1. Подготовка хроматографической колонки; 2. Подготовка твердой фазы; 3. Установление режимов газохроматографического анализа.

Подготовку хроматографической колонки проводят следующим образом: хроматографическую стеклянную колонку промывают дистиллированной водой, ацетоном, толуолом, сушат и наполняют раствором гексаметилдисилазана в толуоле. Этим же раствором обрабатывают стекловату, используемую для удерживания насадки в колонке. Через 5-6 ч раствор сливают, колонку высушивают в потоке азота, а стекловату в сушильном шкафу при 100-110°C.

Подготовка твердой фазы. В фарфоровую чашку насыпают 2 г хроматона и заливают 60 см³ 5% -ного раствора гидроксида калия в этаноле. Затем насадку нагревают на водяной бане до сыпучего состояния, при этом этиловый спирт испаряется. Далее насадку в фарфоровой чашке заливают 60 см³ раствора Карбовакс-20М в хлороформе. Через некоторое время насадку высушивают при 100-110°C. Силанизированную стеклянную колонку наполняют подготовленным сорбентом (конец колонки, входящий в испаритель, оставляли пустым). Колонку подсоединяют к испарителю и кондиционируют в течение 10-12 ч без подсоединения к детектору при постепенном повышении температуры от 50 до 150°C и расходе газа-носителя 20 см³/мин. Подготовленную таким образом колонку охлаждают до комнатной температуры и подсоединяют к детектору хроматографа.

Условия ГХ анализа.

Газохроматографическое разделение НДМГ, НДМА и ДМА проводили на колонке указанной выше при следующих оптимальных условиях анализа:

- | | |
|------------------------------------------|----------|
| - температура хроматографической колонки | - 80°C |
| - температура дозатора-испарителя | - 150 °C |
| - температура детектора | - 390°C |

- скорость подачи газа-носителя (азот) - 20 мл/мин
- скорость подачи водорода - 15 мл/мин
- скорость подачи воздуха - 150 мл/мин.

Регистрацию сигналов детектора и обсчет хроматограмм проводили с помощью отечественного программно-аппаратного комплекса «ЦветХром».

Объем газовой пробы вводимой в колонку хроматографа составлял 1 см³.

8.1.4. Приготовление растворов для градуировки,

Для приготовления градуировочных растворов использовали ГСО НДМГ и ДМА с концентрацией 1 мг/см³ в растворе 1 М серной кислоты, НДМА с концентрацией 1 мг/см³ в воде (производство ЭАА «Экоаналитика»).

Для оценки содержания анализируемых компонентов в пробе применяют метод абсолютной градуировки. График строится в координатах площадь пика (мВ*сек.) – концентрация вещества (мг). Для каждого компонента готовят серию растворов. Каждая серия состоит из 5 растворов с концентрациями компонента от 0,0005 до 0,1 мг/мл. Градуировочные растворы готовят в мерных колбах вместимостью 100 см³. Объем колб доводят до метки 1,5% раствором серной кислоты.

Для каждого компонента (НДМГ, НДМА, ДМА) строят отдельную градуировочную зависимость.

Анализ градуировочных растворов проводят следующим образом: Пенициллиновый флакон заполняют 10±0,5 г гидроксида калия и вводят 2 мл. градуировочного раствора. Затем флакон закрывают резиновой пробкой с прокладкой из фторопластовой пленки, одевают алюминиевый колпачок и обжимают прессом (либо используют герметизирующее устройство). Встряхивают флакон несколько раз, помещают в термостат и выдерживают 15 мин при температуре 80°С. На анализ из флакона с КОН отбирают 1 см³ газовой фазы шприцем, предварительно прогретым при 80°С. Образец анализируют дважды. (Аналогично анализируют все градуировочные растворы).

8.1.5. Установление градуировочного коэффициента

На полученной хроматограмме автоматически определяется площадь пика соответствующая временам выхода НДМГ, НДМА, ДМА и по средним результатам нескольких измерений для каждого соединения рассчитывают градуировочный коэффициент. Градуировочный коэффициент проверяют каждый раз перед проведением измерений.

По нескольким параллельным пробам определялся градуировочный коэффициент.

$$K=C/S \quad (1)$$

где С – концентрация сернокислого раствора НДМГ, НДМА, ДМА, мг/мл;

S – площадь НДМГ, НДМА, ДМА, мВ*с.

8.1.6. Подготовка сорбционных трубок

Для отбора воздушных проб используют стандартные стеклянные трубки СТ-212, заполненные стеклянной крошкой (0,5-1 мм). Сорбционную трубку концом с гранулами опускают в 1,5% раствор серной кислоты на высоту слоя гранул. Затем трубку вынимают из раствора и выдувают грушей излишки раствора. Трубку тщательно обтирают и заглушают с обоих концов. Подготовленные сорбционные трубки могут храниться 14 суток.

8.1.7. Отбор и подготовка проб воздуха к измерению.

Отбор проб производят согласно ПНД Ф 12.1.-99 «Методические рекомендации по отбору проб при определении концентрации вредных веществ (газов и паров) в выбросах».

При отборе проб воздуха из источника выброса соблюдают следующие условия:

- сорбционная трубка соединяется одним концом с аспиратором, а другой конец направляют навстречу воздушному потоку;
- анализируемый воздух пропускают через сорбционную трубку со скоростью 2,5 дм³/мин и объемом равным 100 дм³;
- после окончания отбора пробы, концы сорбционных трубок фиксируют заглушками.

Срок хранения отобранной пробы не более суток.

9. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Измерение содержания НДМГ, НДМА и ДМА в атмосферном воздухе, воздухе рабочей зоны и вентиляционных выбросах выполняют следующим образом:

9.1. Выход хроматографа на режим работы контролируют в соответствии п. 9.1.3. настоящей методики.

9.2. После отбора проб образовавшиеся соли аминов смываются с гранул в сорбционных трубках 3 см³ дистиллированной воды в пенициллиновый стеклянный сосуд (флакон) наполненный твердым гидроксидом калия (10 г).

Флакон закрывается резиновой пробкой с тонкой прокладкой из тефлона. Затем флакон вставляется в специальное зажимное устройство, обеспечивающее герметизацию сосуда. После этого устройство с флаконом помещается в термостат с температурой 80 °С и выдерживается 15 минут. На газохроматографический анализ отбирают 1 см³ газовой фазы.

10. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

На полученной хроматограмме автоматически рассчитывается площадь определяемых соединений (НДМГ, НДМА, ДМА).

Используя градуировочный коэффициент рассчитывается концентрация НДМГ, НДМА, ДМА (мг/см³), вычисляют по формуле:

$$C=K \cdot S \quad (2)$$

где: S – площадь НДМГ, мВ*с ; K-градуировочный коэффициент, $\frac{мг/мл}{мВ*с}$.

Концентрации НДМГ, НДМА, ДМА на воздух, мг/м³, вычисляют по формуле:

$$C_{возд} = \frac{C * V_{возд}}{V_n} \quad (2)$$

где: C – концентрация вещества, найденная по формуле (2), мг/см³, $V_{возд}$ – объем отобранного воздуха, дм³, V_n – объем газовой фазы, взятой на анализ, см³.

11. КОНТРОЛЬ ПОГРЕШНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

При обработке результатов анализа пользуются следующими формулами:

1.) Для выборки n-результатов рассчитывают среднее значение

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

2). Определение средней квадратичной погрешности серии измерений

$$S_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}}$$

3). Нахождение границ доверительного интервала (абсолютная погрешность результата измерений)

$$\Delta x = t_{p,f} * S_{\bar{x}}$$

$t_{p,f}$ – коэффициент Стьюдента (p– заданное значение доверительной вероятности, f – число проведенных измерений f = n-1)

4). Запись окончательного результата

$$X = \bar{x} \pm \Delta x$$

5). Оценка относительной погрешности результата серии измерений

$$\varepsilon = \frac{\Delta x}{\bar{x}} * 100\%$$

Полученное значение не должно превышать 0,15.

Контроль погрешности проводят не реже 1 раза в месяц.

Результаты оформляют в рабочей документации исполнителя МКХА.

При повышении установленных нормативов проверяют правильность заданных параметров анализа, исправность хроматографа. Проводят проверку газовой линии хроматографа и детектора при максимально высокой допустимой температуре, как это рекомендовано техническим описанием и инструкцией по эксплуатации прибора. Более тщательно выполняют градуировку.