

УДК 504:629.7:662

## ЭКСПРЕСС – АНАЛИЗ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОДОЕМОВ КОМПОНЕНТАМИ РАКЕТНЫХ ТОПЛИВ

И.А. ПУШКИН, доктор технических наук, профессор,  
Э.Б. КОЗЛОВСКАЯ, кандидат химических наук, доцент, профессор,  
Н.Г. ЗАЛОЗНАЯ, старший преподаватель

*Академия гражданской защиты МЧС России, г. Химки, Россия*

В статье рассмотрен экспресс-метод определения концентраций несимметричного диметилгидразина в открытых водоемах методом хемилюминесценции.

**Ключевые слова:** экологический мониторинг, токсичность, люминольный реактив, хемилюминесценция, несимметричный диметилгидразин.

**Введение.** Оценка экологической обстановки территорий представляет одну из актуальных научно-технических задач экологической безопасности. Решение этой задачи связано с необходимостью проведения инструментального экологического мониторинга объектов окружающей природной среды, атмосферного воздуха, поверхностных вод и почвы.

Ракетно-космическая техника в силу своей специфики оказывает отрицательное воздействие на окружающую среду. Несмотря на проведенные ранее исследования, оценка степени такого воздействия в настоящее время является весьма актуальной задачей.

**Постановка задачи.** Как известно, для запусков космических аппаратов военного, научного и социально-экономического назначения применяют жидкое ракетное топливо, основным компонентом которого в настоящее время является несимметричный диметилгидразин (НДМГ) - гептил. Этот продукт обладает рядом свойств, которые отличают его от многих других азотсодержащих веществ. Важным отличием является его высокая токсичность, приближающаяся к токсичности современных отравляющих веществ.

Наибольшую экологическую опасность представляют ситуации, связанные с аварийными проливами компонентов токсичных ракетных топлив.

За большие аварийные проливы ракетных топлив в густонаселенных местах и рабочих помещениях принято считать пролив массой 50-100 кг; на открытой местности, железнодорожных перегонах, вдали от населенных мест принимается пролив, превышающий по массе 1 т.

Более чем сорокалетний опыт эксплуатации высококипящих ракетных топлив в российской космической отрасли показал, что на объектах промышленности крайне редко наблюдались проливы гидразиновых горючих массой от 10 до 100 кг. Основным потенциальным источником несанкционированных аварийных больших проливов являются аварии на железнодорожном транспорте при транспортировке ракетного топлива. Количество чрезвычайных ситуаций на железнодорожном транспорте ежегодно возрастает, в среднем в год происходит более 50 случаев схода и столкновения промышленного подвижного состава, перевозящего опасные грузы.

На поверхности почвы происходит трансформация, и испарение пролитых гидразиновых горючих. По данным ряда авторов [1], при загрязненности поверхности 1000 мг/м<sup>2</sup> НДМГ с нее за сутки испаряется только 0,3 об% гептила. Т.е. значительно больший объем аварийного пролива остается на почве и впоследствии проникает вглубь. Связываясь с органоминеральным комплексом почвы, они образуют устойчивые соединения, оказывающие антропогенное загрязнение природной среды. Как показал эксперимент, глинистые почвы сорбируют горючие на 70-90 об%, сорбция песком составляет 2-40 об%. Наибольшее влияние на сорбцию почвами гидразиновых горючих и их производных оказывает состав поверхностной воды, в частности наличие ионов Са<sup>+2</sup>. Установлено [1], чем выше их содержание в воде, тем меньше поглощается почвой горючие и их производные.

Для почв отмечается также низкая степень десорбции гидразиновых горючих. Из глин горючие вымываются в количестве около 2,7 об%, а из песка – около 30 об%. На процесс десорбции и миграционную способность НДМГ и продуктов его трансформации обусловлена типом почвы, ее поглотительной способностью, водным режимом, количеством ракетного топлива, попавшим на поверхность. При проливе на подзолистую почву через 2 месяца горючие проникают на глубину 50-70 см [5]. Для глины характерна минимальная степень десорбции, так как ее минеральные составляющие прочно удерживают гидразиновые горючие. Однако, как показывают эксперименты, несмотря на высокие сорбционные свойства, глина и суглинок не могут полностью задерживать вертикальную миграцию ракетных топлив.

Проведенные исследования механизма взаимодействия компонентов ракетного топлива с различными почвогрунтами и полученные результаты, позволяют предложить перспективную методику по обеззараживанию грунтов при проливах ракетного топлива во избежание загрязнения природной среды.

Поскольку степень поглощения НДМГ почвогрунтами зависит от различного состава почв и содержания в них ионов металлов, в частности:  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Al}^{+3}$  и др., то при взаимодействии ракетного топлива с ионами металлов происходит образование устойчивых внутрикомплексных соединений с НДМГ и продуктами его трансформации. Устойчивость таких соединений с двух- и трехзарядными ионами металлов возрастает в ряду  $\text{Ca}^{+2} < \text{Fe}^{+3} < \text{Al}^{+3}$ .

Для локализации и связывания проливов НДМГ предлагаем обработку загрязненного грунта в местах аварий растворами солей этих металлов в сочетании с глинистым и известняковым компонентами.

Последующий анализ остаточной концентрации несимметричного диметилгидразина в почве возможно провести по разработанной хемилюминесцентной экспресс-методике [5].

По данным ряда исследований [1], НДМГ и продукты его трансформации, попадая на поверхность почвы, вымываются водами, мигрируют по профилю грунта и попадают в открытые водоемы, оказывая антропогенное воздействие на окружающую среду.

Поэтому большое значение имеет разработка экспресс-метода определения остаточной концентрации НДМГ и продуктов его трансформации в открытых водоемах.

**Методы испытаний.** На сегодняшний день остаточную концентрацию НДМГ определяют различными способами. Одним из перспективных методов, предлагаемый нами, – хемилюминесцентный.

Как известно [3], люминесценция – один из распространенных в природе видов излучения. Она возникает в результате возбуждения атомов различными источниками и сопровождается электронными переходами электронов. В ходе химического процесса происходит превращение химической энергии в световую энергию продуктов реакции.

Хемилюминесцентный метод является одним из наиболее высокочувствительных, селективных и экспрессных, он основан на генерации фотонов при возбуж-

дении химикаталитической реакции окисления люминольного реактива (3-аминофталгидразина).

С целью фиксирования световыхода люминольной реакции разработан анализатор жидких проб флуориметр ОСЕ-2 [4], преобразующий световую энергию в электрический ток. Интенсивность люминесцентного излучения оценивается по силе тока, регистрируемой прибором.

Использование хемилюминесцентного метода для оценки степени химического загрязнения окружающей среды на данном типе приборов позволяет реализовать экспресс-анализ.

В предлагаемой нами методике используются восстановительные свойства гептила и тетраметилтетразена (продукта его трансформации) на основе хемилюминесцентной люминольной реакции с применением перманганата калия в качестве окислителя с последующим определением интенсивности люминесцентного свечения на флуориметре типа ОСЕ-2.

Внешний вид прибора показан на рис.1.

Схема флуориметра ОСЕ-2 представлена на рис.2.



Рисунок 1 – Внешний вид флуориметра ОСЕ-2

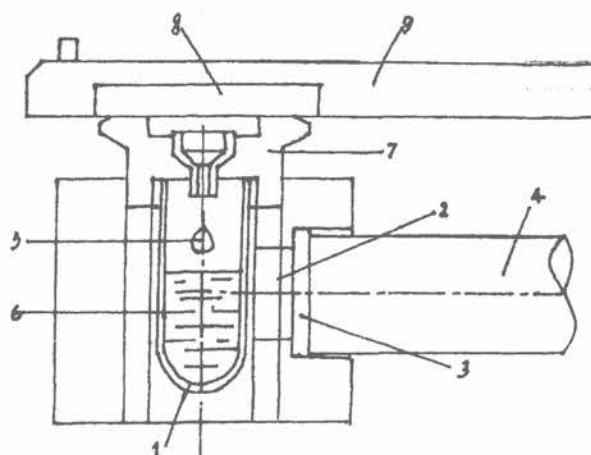


Рисунок 2 – Схема флуориметра ОСЕ – 2:

- 1 – Стеклаянная кювета объемом 2 мл.; 2 – Окно; 3 – Светофильтр;  
 4 – Фотоэлектронный умножитель; 5 – Проба; 6 – Реактив; 7 – Пробка-дозатор;  
 8 – Резиновая шайба; 9 – Клавиша.

**Результаты экспериментов и их обсуждение.** Для исследований использовали растворы НДГМ различных дискретных значений ПДК ( предельно допустимых концентраций ).

В ходе эксперимента изучали зависимость интенсивности люминесценции от кислотно-щелочного показателя среды (рН) и объемной концентрации люминольного реактива. Интенсивность люминесцентного свечения оценивали по величине силы тока ( I, mA), фиксируемой миллиамперметром прибора ОСЕ-2 [ 2].

Проведенные эксперименты позволили выявить необходимые условия для определения объемной концентрации НДГМ в воде хемилюминесцентным методом.

Во-первых – щелочная реакция исследуемой среды, поскольку в нейтральной среде люминесценция не зафиксирована, что связано с образованием осадка  $MnO_2$  , препятствующего регистрации люминесценции раствора.

Во-вторых – наличие люминольного реактива, поскольку взаимодействие НДГМ с окислителем  $KMnO_4$  в водной среде, имеющей щелочную реакцию, без люминольного реактива, люминесцентное свечение раствора отсутствует.

На рисунке 3 представлен график зависимости силы тока от кислотно-щелочного показателя водной среды, при постоянной объемной концентрации НДГМ, в присутствии окислителя  $KMnO_4$  и люминольного реактива.

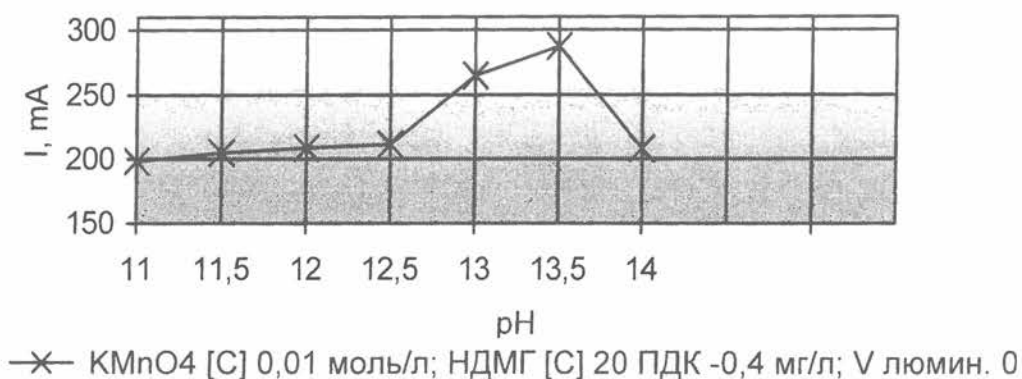


Рисунок 3 – Зависимость интенсивности люминесценции НДМГ, в присутствии  $\text{KMnO}_4$ , от pH раствора

Из графика видно, что максимальное значение силы тока 290 мА и соответственно интенсивность люминесценции наблюдается в среде с pH =13,5.

Зависимость силы тока от объема люминольного реактива в растворе при постоянной объемной концентрации НДМГ, в присутствии окислителя  $\text{KMnO}_4$  представлена на рисунке 4.

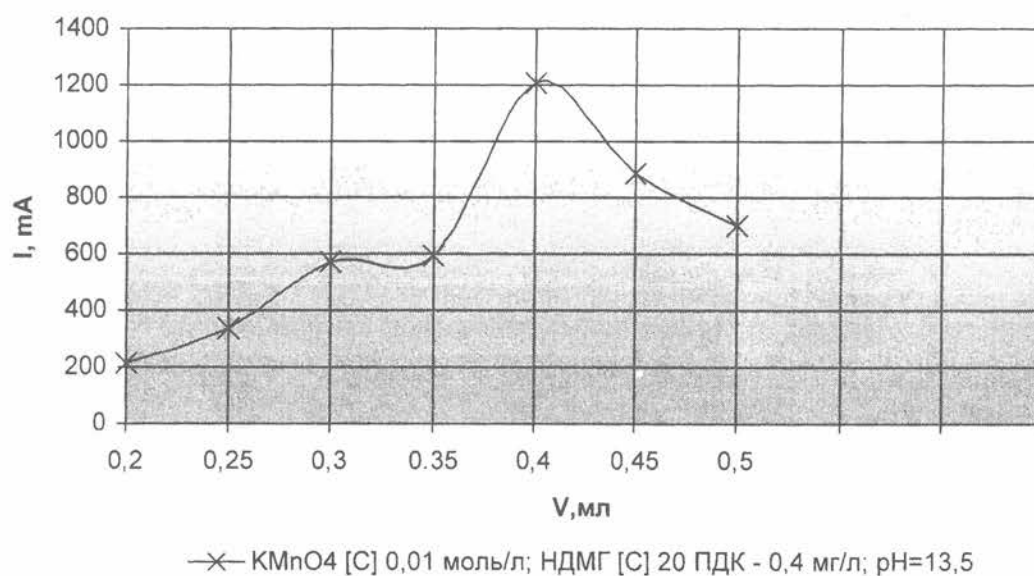


Рисунок 4 – Влияние объема люминольного реактива в кювете на интенсивность люминесценции раствора НДМГ, в присутствии  $\text{KMnO}_4$

Из графика видно, что при изменении объема люминольного реактива в диапазоне 0,2- 0,35 мл, зависимость силы тока от объема практически линейна, что позволяет использовать этот участок в качестве градуировочного.

Максимальное значение силы тока в 1200 мА достигается при объеме люминола в растворе 0,4 мл. Дальнейший рост объема люминольного реактива в растворе приводит к снижению интенсивности люминесценции.

Результаты исследований по установлению зависимости силы тока от концентрации НДМГ (от 1 до 100 ПДК) в водном растворе в присутствии  $\text{KMnO}_4$ , с  $\text{pH} = 13,5$  и постоянным объемом люминола 0,4 мл, представлены в виде графика на рисунке 5.

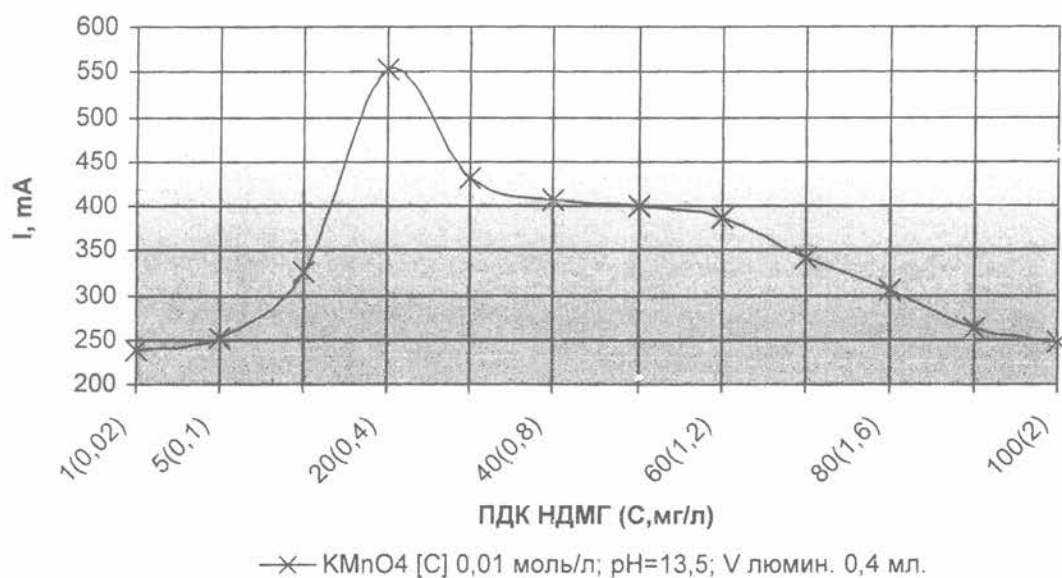


Рисунок 5 – Влияние концентрации раствора НДМГ на интенсивность

Из графика видно, что при концентрации от 1 до 20 ПДК наблюдается резкое нарастание силы тока (интенсивности хемилюминесценции) от 240 до 550 мА.

При концентрациях раствора 20-30 ПДК наблюдается резкое снижение силы тока, что свидетельствует о концентрационном гашении люминесценции. Дальнейший рост концентрации раствора от 30 –100 ПДК приводит к усилению процесса концентрационного гашения и, как следствие, к снижению значений силы тока от от 425 до 250 мА.

**Выводы.** На основе хемилюминесцентного метода разработан экспресс- анализ загрязнения открытых водоемов несимметричным диметилгидразином позволяющий определить его концентрации.

Метод селективен и является эффективным при следующих параметрах исследуемых водных проб:  $\text{pH} = 13,5$ ,  $V_{\text{люминола}} = 0,4$  мл, концентрация диметилгидразина в пробах с пределами 1-20 ПДК.

### Обозначения

ИДМГ – несимметричный дигетилгидразин.

ПДК – предельно-допустимая концентрация.

pH – кислотно-щелочной показатель среды.

V – объем.

KmnO<sub>4</sub> – марганцово-кислый калий.

### Литература

1. Химмотология ракетных и реактивных топлив /Под ред. А.А. Братковкова, М.: Химия, 1987. 304 с.
2. Пономаренко В.К. Ракетные топлива. Спб.: Военная инженерно-космическая Краснознаменная академия им. А.Ф. Можайского, 1995. 620 с.
3. Бабко А.К. и др. Хемилюминесцентный анализ. Киев: Техника, 1966.
4. Бантыш А.Н., Репин В.Н. Физико-химические методы анализа. Лабораторный практикум, М.: изд. ВУРХБЗ, 1994.
5. Залозная Н.Г. Экологический мониторинг воздействия компонентов ракетного топлива на окружающую среду //XII Международная НПК «Междисциплинарные исследования проблем обеспечения безопасности жизнедеятельности населения в современных условиях», научно-практический симпозиум «Техногенные катастрофы и проблемы безопасности», М., апрель 2007, с. 53.

*Поступила в редакцию 16.10.07.*

**I.A. Pushkin, E.B. Kozlovskaya, N.G. Zaloznaya**

### **EXPRESS ANALYSIS OF WATER RESERVOIRS WITH THE COMPONENTS OF ROCKET FUEL**

The express method of defining the concentration of non-symmetric dimethylhydrosoline in open water reservoirs with the help of chemoluminescent method is considered in the article.