

УДК: 615.3:546.61

**ВИЗНАЧЕННЯ ГЕПТИЛУ В ОБ'ЄКТАХ ДОВКІЛЛЯ МЕТОДОМ
ХЕМІЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ З 9-ЦІАНО-10-МЕТИЛАКРИДИНІО
НІТРАТОМ**

Блажеєвський М.Є., Дядченко В.В., Криськів О.С., Мороз В.П.

**Національний фармацевтичний університет, м. Харків, Україна
Військовий інститут бронетанкових військ Національного технічного
університету «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна**

Вступ. «Гептил» (несиметричний диметилгідразин, НДМГ) – рідке ракетне паливо для запуску балістичних ракет та космічних апаратів, в результаті чого він потрапляє у навколишнє природне середовище. НДМГ – високотоксична сполука, належить до речовин 1-го класу небезпеки і його вміст нормується на достатньо низькому рівні концентрацій: ГДК у воді господарсько-побутового призначення становить 0,02 мг/л [1, 2]. У деяких країнах (США, Канада) прийняте рішення посилити вимоги до порогових концентрацій гідразинів, встановивши на них значення ГДК у повітрі 0,025 мг/м³ [3]. Крім того, НДМГ і продукт його окиснення – N-нітрозодиметиламін є канцерогенними, мутагенними і тератогенними речовинами. Медико-біологічні ефекти дії компонентів ракетного палива надзвичайно подібні з ефектами дії йонізуючого випромінювання – випадання волосся, носові кровотечі, гіперплазія щитовидної залози, цитопенія, анемія, астенія, нейроциркуляторна дистонія та інші симптоми і синдроми. Разом з тим, порівняльні дослідження показали, що дія на організм людини ракетного палива, можливо, навіть більш руйнуюча, ніж довготривала дія радіації. Низькі значення ГДК для НДМГ викликають необхідність в опрацюванні високочутливих методів його визначення у повітрі, воді і ґрунті. Для визначення вмісту гідразинів у повітрі та воді була запропонована низка аналітичних методик [4].

За фізико-хімічними властивостями гідразин та НДМГ належать до високогідрофільних сполук, а тому кількісне визначення їх у воді пов'язане з цілою низкою труднощів. До основних причин, які обумовлюють виникнення проблем при здійсненні аналізу гідрофільних сполук, в першу чергу відносяться: неможливість екстракції високо гідрофільних сполук з водних розчинів та труднощі, а іноді неможливість хроматографічного розділення, а відтак детектування окремих сполук. Крім того, НДМГ у водних розчинах при наявності каталітичних домішок (купруму або феруму) легко окиснюються. У зв'язку з цим виникає необхідність одержання менш полярних, але більш стабільних похідних, здатних переходити у органічну фазу; тобто хімічно модифікувати полярні групи і провести екстракцію аналізу у неполярну органічну фазу.

Для моніторингу об'єктів біосфери (атмосфера, вода, ґрунт), які забруднюються під час транспортування та при падінні відпрацьованих ступенів ракетної техніки нами рекомендоване застосування методу хемілюмінесценції.

Мета дослідження. Опрацювання методик кількісного визначення гептилу за реакцією з нітратом 9-ціано-10-метилакридинію (9-ЦМА) методом хемілюмінесценції.

Методи дослідження. Інтенсивність хемілюмінесценції вимірювали за допомогою фотоелектронного помножувача ФЕУ-84-А з вимірювачем малих струмів ИМТ-0,5. Сигнал був записаний реєстратором LINE RECORDER TZ 4620 (LABORATORNI PŘISROJE PRAHA). Розчини швидко вводили (0,1 с) у напівсферичну кварцову кювету, встановлену на передній частині фототрубки. *Тест-методика виявлення гептилу у воді за сумарним світінням.* До суміші надлишку 9-ЦМА і визначуваного НДМГ (стадія одержання відповідного продукту приєднання) у боратному буфері (ББ) з рН 10,25 після витримки впродовж 3 хвилин (стадія руйнування надлишку реагента шляхом темного перетворення 9-ЦМА в інертний N-метилакридон), а відтак підкислення сульфатною кислотою до рН 1-3 (стадія регенерування еквівалентної кількості реагента до НДМГ) додавали лужний розчин (рН 9-12) гідроген пероксиду і вимірювали фотоелектричним методом значення сумарного світіння за 1 хв (Σ_{60}), яку використовували для розрахунку параметрів. Проводили холостий дослід (замість розчину проби визначуваного НДМГ використовували двічі дистильовану воду).

Методика кількісного визначення гептилу у воді за інтенсивністю хемілюмінесценції системи $[\text{KOH} + \text{НДМГ} + \text{O}_2]_r + 9\text{-ЦМА}$. У кювету хемілюмінометра вносили 1,0 мл 1,0 М розчину КОН, 1-5 мл розчину проби або робочого стандартного зразку НДМГ, двічі дистильовану воду до загального об'єму 7,5 мл і ретельно перемішували впродовж 1 хв. Кювету встановлювали в хемілюмінесцентний фотометр, при відкритій шторці фотопомножувача додавали 0,5 мл $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л розчину 9-ЦМА і реєстрували за допомогою потенціометра максимальне значення інтенсивності хемілюмінесценції. Проводили холостий дослід (замість розчину проби визначуваного НДМГ використовували двічі дистильовану воду). Від знайденого значення максимальної інтенсивності хемілюмінесценції у досліді з розчином проби віднімали величину максимального значення інтенсивності хемілюмінесценції сліпого досліду.

Основні результати. Для високочутливого визначення НДМГ методом хемілюмінесценції нами використана нова хемілюмінесцентна реакція нітрату 9-ціано-10-метилакридинію (9-ЦМА) з гідроген пероксидом. Відомо, що солі акридинію, такі як хемілюмінесцентний індикатор люцигенін – динітрат 10,10'-диметил-9,9'-діакридинію, а також недавно запропонований українськими вченими новий хемілюмінесцентний індикатор – 9-ціано-10-метилакридинію нітрат (9-ЦМА) вступають у вискоєфективні реакції з H_2O_2 , даючи збуджений N-метилакридон (див. схему на рис. 1 та 2). У цих реакціях утворюється проміжна сполука одного типу, а саме дуже лабільний заміщений 1,2-діоксетан. Вилученню світла передують узгоджене розщеплення декількох спряжених подвійних зв'язків цього ключового інтермедіату, а відтак відбувається утворення збуджених молекул N-метилакридону – емітера хемілюмінесценції (див. схему на рис. 2) [5, 6].

Під час хемілюмінесцентного визначення несиметричного диметилгідразину спочатку одержували дією надлишку 9-ЦМА відповідний продукт нуклеофільного приєднання, потім впродовж витримування випробуваної суміші при рН 10,3 усувається надлишок останнього (темнове перетворення 9-ЦМА у інертний N-метилакридон. Аналітичний сигнал одержували, використовуючи індикаторну реакцію регенованого субстрату 9-ЦМА⁺ (вивільненого в результаті кислотного розкладу відносно стійкого продукту приєднання) з надлишком гідроген пероксиду. Послідовність змішування реагентів була така: [9-ЦМА+НДМГ+ББ]_т + H₂SO₄ + [KOH+H₂O₂] .

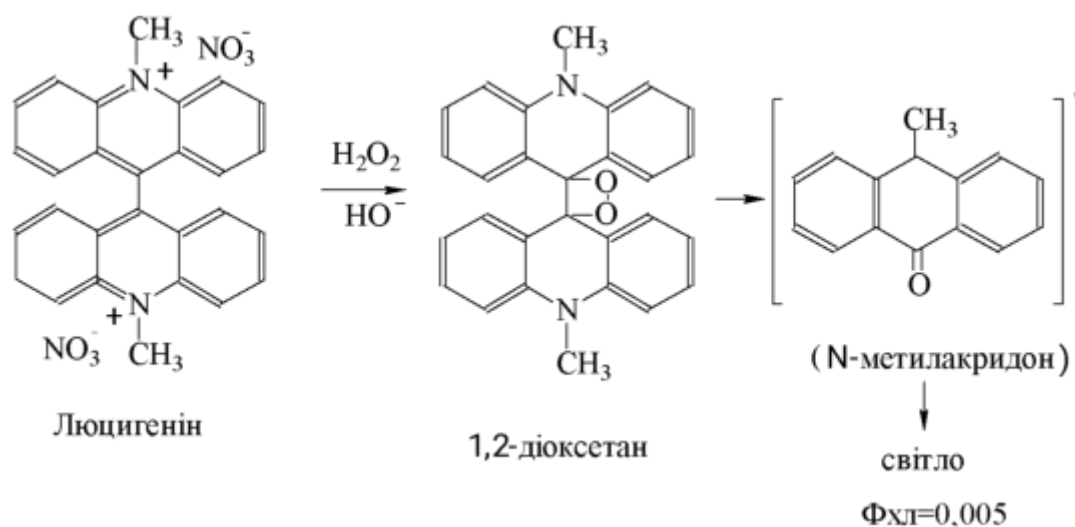


Рис. 1. Схема процесу хемілюмінесцентного окиснення люцигеніну

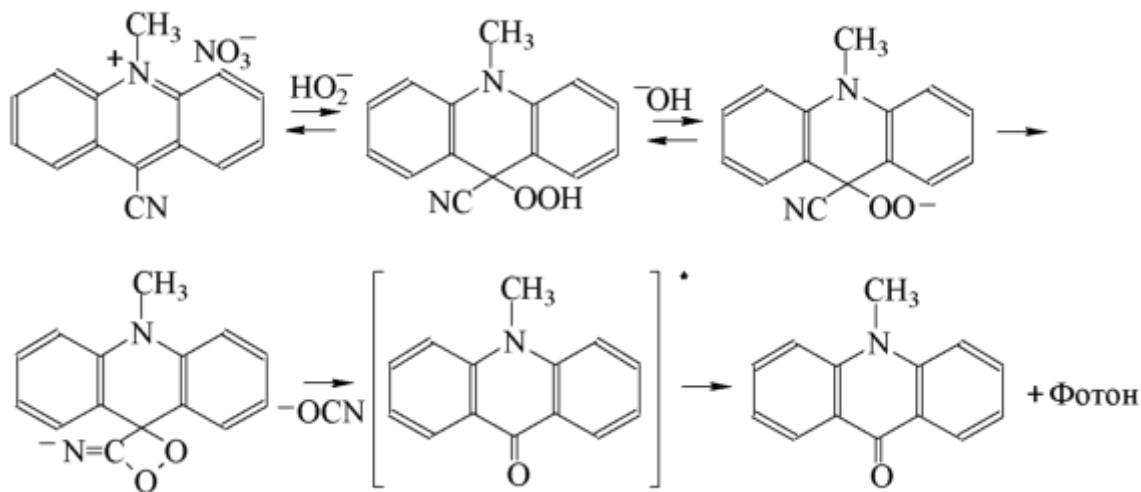


Рис. 2. Схема хемілюмінесцентного окиснення 9-Ціано-10-метилакридинію нітрату (9-ЦМА)

Вивчена можливість застосування запропонованої тест-методики для визначення несиметричного диметилгідразину у водопровідній воді. Присутність можливих сторонніх речовин не заважали його визначенню: вміст домішок у модельних розчинах вдвічі перевищував нормований їх вміст в цих водах. LOD, знайдений за 3S критерієм, становив 0,7 мкг/л. Розроблений метод виявлення НДМГ у воді за реакцією з 9-ЦМА в теперішній час є найчутливішим. До недоліків опрацьованого методу слід віднести його складність, обумовлену необхідністю зміни рН у ході аналізу з сильно кислого

до сильно лужного, а також використання додатково як реагента розчину гідроген пероксиду.

З метою практичного використання хемілюмінесцентного методу за реакцією з 9-ЦМА для експресного визначення НДМГ у пробах води або повітря у польових умовах нами була запропонована модифікована методика, яка передбачає виконання аналізу за іншою схемою. Визначення пропонується виконувати за максимальним значенням інтенсивності світіння, яке виникає під час прямої взаємодії утворених у системі в результаті реакцій відновлення аналітом-нуклеофілом вільного оксигену АФК з 9-ЦМА. Тобто має місце такий порядок змішування компонентів: $[\text{KOH} + \text{НДМГ} + \text{O}_2]_{\tau} + 9\text{-ЦМА}$.

Лінійність інтенсивності хемілюмінесценції від концентрації визначуваного НДМГ спостерігалася в інтервалі від 20 нг/мл до 1 мкг/мл.

Градуювальний графік для кількісного визначення НДМГ у воді наведений на рис. 3. При п'ятиразовому визначенні $1,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л НДМГ у модельному розчині: $\bar{X} = 1,52 \cdot 10^{-5}$ моль/л, (101,3%), $S = \pm 6,9 \cdot 10^{-7}$; $\Delta \bar{x} = \pm 8,6 \cdot 10^{-7}$ моль/л;

$RSD = \pm 4 \%$ ($\delta = +1,3\%$).

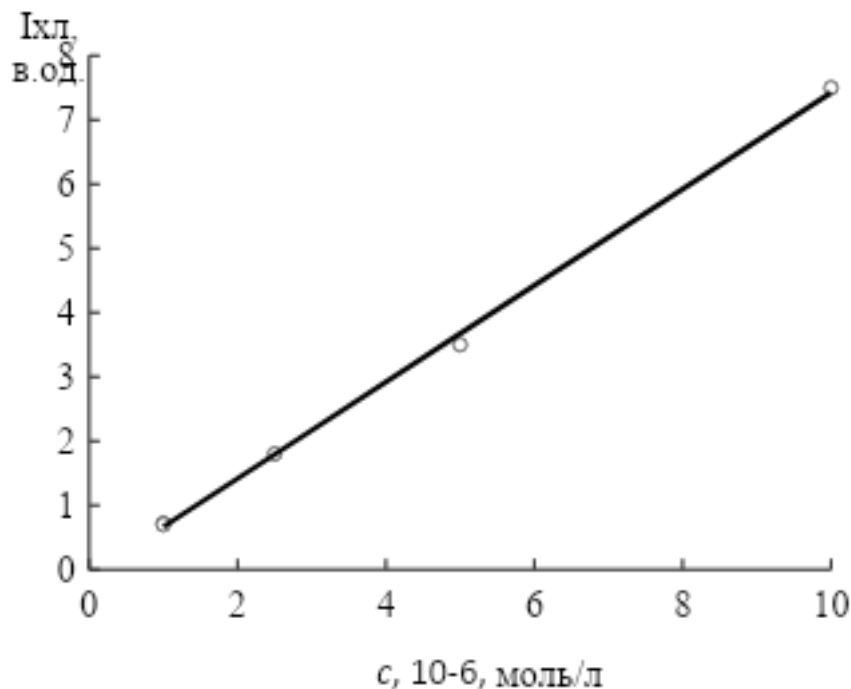


Рис. 3. Градувальний графік для хемілюмінесцентного визначення НДМГ у воді за реакцією з 9-ЦМА згідно схеми: $[\text{KOH} + \text{НДМГ} + \text{O}_2]_{\tau} + 9\text{-ЦМА}$.

$c(9\text{-ЦМА}) = 5 \cdot 10^{-6}$ моль/л; $c(\text{KOH}) = 0,1$ моль/л

Запропонована методика значно простіша і зручніша за попередню, однак за чутливістю визначення поступається їй: LOQ становить 0,02 мг/л проти 2 нг/мл. Перевагою, що вигідно відрізняє її від інших хемілюмінесцентних методик, є швидкість здійснення індикації НДМГ в порогових концентраціях. Хемілюмінесцентне визначення НДМГ за допомогою 9-ЦМА за чутливістю переважає відому методику хемілюмінесцентного визначення гідразину та його похідних у воді за реакцією з люцигеніном. Крім того, для визначення НДМГ у

повітрі цілком придатний прилад АСП-1, який повинен бути укомплектований двома розчинами – лугом і розчином 9-ЦМА. Запропоновані методики апробовані та запроваджені для практичного використання під час моніторингу повітря і/або води на вміст ракетного палива «гептилу» [7].

Висновки. Розроблена високочутлива хемілюмінесцентна методика виявлення гептилу у водних розчинах за реакцією 9-ЦМА з LOQ = 2 нг/мл. Методика придатна для лабораторних досліджень. Для практичного застосування в польових умовах запропонована нова експресна методика кількісного визначення похідного гідразину – гептилу у водних розчинах за реакцією з 9-ЦМА з LOQ = 20 нг/мл. При п'ятиразовому визначенні $1,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л НДМГ RSD = ± 4 % ($\delta = +1,3\%$).

Список літератури

1. Голота В.І., Таран Г.В., Замурієв О.А., Єгоров М.О. Нейтралізація гептилу у водному розчині методом озонної обробки. Збірник наукових праць Харківського університету Повітряних Сил, 2014, вип. 4(41). – С. 82-86.
2. Проданчук М. Г., Балан Г. М., Бобильова О. О. Потенційний ризик для навколишнього середовища і здоров'я людини 1,1-диметилгідразину (гептилу) – важлива проблема хімічної та екологічної безпеки України в умовах зростання військових, диверсійних та терористичних загроз. Сучасні проблеми токсикології, харчової та хімічної безпеки = Modern problems of toxicology, food and chemical safety. 2015. 3. – С. 25-33.
3. American Conference of Governmental Industrial Hygienists «Documentation of the Threshold Limit Values and Biological Exposure Indices» – Cincinnati: Kemper Woods Center, 1994. – 120 p.
4. Wei Lao, Hu Cui, Xuanjun Wang, Research progress on detection methods of trace unsymmetrical dimethylhydrazine. Environment, Resource and Ecology Journal (2022) Vol. 6(3): 46-53. DOI: <http://dx.doi.org/10.23977/erej.2022.060306>.
5. Гута А.М., Пацай И.О., Мидяный С.В. Хемилуминесцентное определение гидразина в водах с помощью нитрата 9-циано-10-метилакридиния. Химия и технология воды. 1999. Т.21, №4. – С. 378-382.
6. Мидяний С.В., Мицук О.М. Використання хемілюмінесцентної реакції нітрату 9-ціано-10-метилакридинію в практиці хімічного аналізу. Науковий вісник ЛНУВМБТ імені С.З. Гжицького Том 17 № 4 (64), 2015. – С. 426-434.
7. Дядченко В.В., Блажесвський М.Є., Новіков О.І., Баталов А.І., Петрухін С.Ю., Ільяшенко Т.О. Бойові токсичні речовини /Навчальний посібник. Вид. 2-е, доп. та перероб. Харків: ФВП «НТУ ХП», 2007. – 512 с.