

УДК 535.71

© А. И. Белозерцев, О. В. Черемисина, С. З. Эль-Салим, В. В. Манойлов

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕСИММЕТРИЧНОГО ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА В РАСТВОРАХ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

В настоящей работе рассмотрена возможность качественного и количественного определения одной из важных компонент ракетных топлив — несимметричного диметилгидразина — методом спектрометрии комбинационного рассеяния с длиной волны облучающего лазера 532 нм. Для аналитического определения применен спектрометр СКР-200, построенный по конфокальной схеме. Качественный анализ проведен без применения дополнительных реагентов при подготовке проб. Показана возможность количественного определения несимметричного диметилгидразина в водных и спиртовых растворах.

Кл. сл.: несимметричный диметилгидразин, ракетное топливо, комбинационное рассеяние, количественный анализ, волновое число, интенсивность

ВВЕДЕНИЕ

Интенсивная эксплуатация ракетно-космической техники приводит к загрязнению окружающей среды на космодромах и районах падения основным компонентом ракетного топлива (КРТ) — несимметричным диметилгидразином (НДМГ). Соединение является токсичным веществом 1-го класса опасности и характеризуется сложным поведением в окружающей среде, где подвергается трансформации с образованием широкого спектра продуктов разложения.

НДМГ обладает высокой летучестью, хорошо адсорбируется на различных поверхностях, в том числе металлических, легко испаряется и десорбируется, смешивается с водой практически в любых соотношениях, т. е. является мобильным токсикантом, легко мигрирующим по любым объектам окружающей среды. Соответственно возникает необходимость проведения оперативного аналитического контроля источников выбросов НДМГ, мониторинга состояния окружающей среды в районах, подвергающихся воздействию ракетно-космической деятельности, а также выполнения других экологических исследований, связанных с созданием моделей развития и нормированием воздействия КРТ [1, 2].

Основной проблемой при оценке воздействия НДМГ на окружающую среду является идентификация спектра веществ — производных НДМГ. На сегодняшний день не существует приемлемых, достаточно надежных экспресс-методов как качественной, так и количественной оценок НДМГ и его метаболитов в атмосфере, в воде и в грунтах.

В случае наземного загрязнения гидразином возникают затруднения, заключающиеся прежде всего в низкой чувствительности доступных методов определения НДМГ и продуктов его распада. Например, нижний предел обнаружения НДМГ в почве фотоколориметрическим методом составляет 0.1 мг/л почвенного экстракта. Нельзя забывать и о трудоемкости подготовки пробы к анализу. Сложность подготовки проб относится практически ко всем аналитическим методам. Существующие методики определения концентрации НДМГ являются трудоемкими, недостаточно точными, требуют применения большого количества токсичных реагентов.

В настоящей работе представлена методика обнаружения и метод количественного определения концентрации НДМГ в водных и спиртовых растворах с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния при облучении пробы лазерным излучением с длиной волны 532 нм.

МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ И ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЙ ПРИБОР

Метод комбинационного рассеяния света (КРС) как инструмент структурного химического анализа дает ключевую информацию о структуре молекул и в настоящее время широко применяется на практике при исследовании самых разнообразных объектов [3]. КРС имеет ряд преимуществ по сравнению с другими спектральными методами, поскольку спектральный диапазон не зависит от изучаемых колебательных особенностей. При-

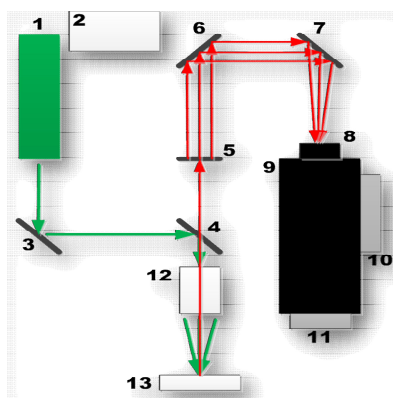


Рис. 1. Оптическая схема спектрометра СКР-200

менение лазера с длиной волны 532 нм наряду с некоторой ограниченностью в силу возбуждения высокой флуоресценции позволяет варьировать мощность облучения в широком диапазоне значений — от 20 до 200 мВт, что значительно повышает чувствительность метода.

Для измерения спектров комбинационного рассеяния растворов, содержащих НДМГ, применен спектрометр СКР-200, разработанный в научно-исследовательской лаборатории ООО "Омега", схема которого приведена на рис. 1 (общий вид в Приложении, рис. П1).

СКР-200 — спектральный конфокальный спектрометр позволяет измерять спектры комбинационного рассеяния с максимальной информативностью в диапазоне 200–2400 см⁻¹ с разрешающей способностью 8.5 см⁻¹, что позволяет разделить не менее 258 спектральных линий. В качестве детектора используется ПЗС-матрица Toshiba TCD1304AP с линейной спектральной характери-

стикой и принудительным охлаждением –35 °С. Блокировка рэлеевского рассеяния осуществляется фильтром LP03-532RU25. Как достоинство применяемого метода следует отметить короткое время экспозиции — не более 1 с, и отсутствие каких-либо операций и дополнительных материалов для подготовки проб к анализу [4]. Измеренный модифицированный спектр и фон НДМГ без примесей показан на рис. 2. Для повышения качества идентификации измеряемого продукта и определения характеристических линий спектра рассеяния применено дисперсионное преобразование, учитывающее влияние фона и повышающее достоверность обнаружения.

ПРЕОБРАЗОВАНИЕ СИГНАЛА

Рассмотрим подробнее преобразование спектра комбинационного рассеяния. На рис. 3 показаны нормированные спектры — исходный, преобразованный и фон, рассчитанный по исходным значениям интенсивностей спектра.

Фон рассчитан по значениям интенсивности исходного спектра в зависимости от длины волны облучателя:

$$I_{\text{phone}}(k) = \frac{\lambda_0 \lambda_t}{\lambda_t - \lambda_0} 10^{-7} \sum_k I(k), \quad (1)$$

где λ_0 — длина волны облучателя, равная 532 нм; λ_t — текущая длина волны рассеянного излучения; k — волновое число рассеянного излучения, рассчитанное как

$$k [\text{см}^{-1}] = \left[\frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda_{\text{max}}} \right] 10^7 \text{ нм}. \quad (2)$$

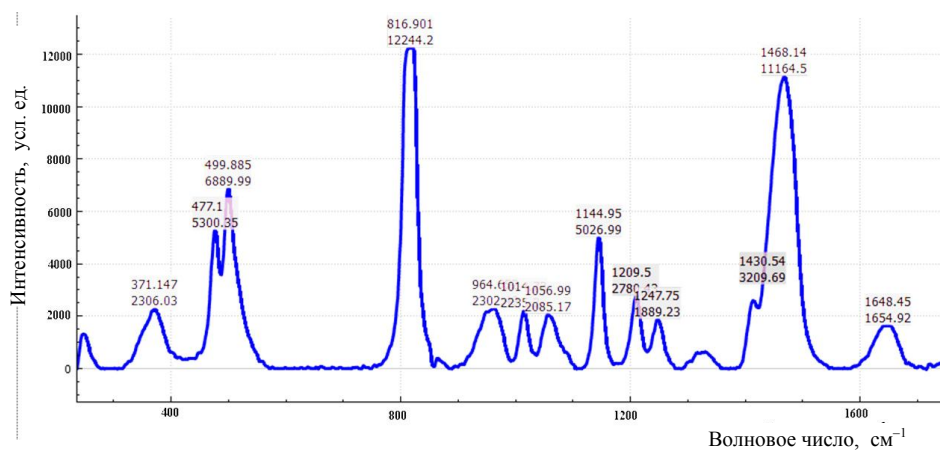


Рис. 2. Спектр комбинационного рассеяния НДМГ

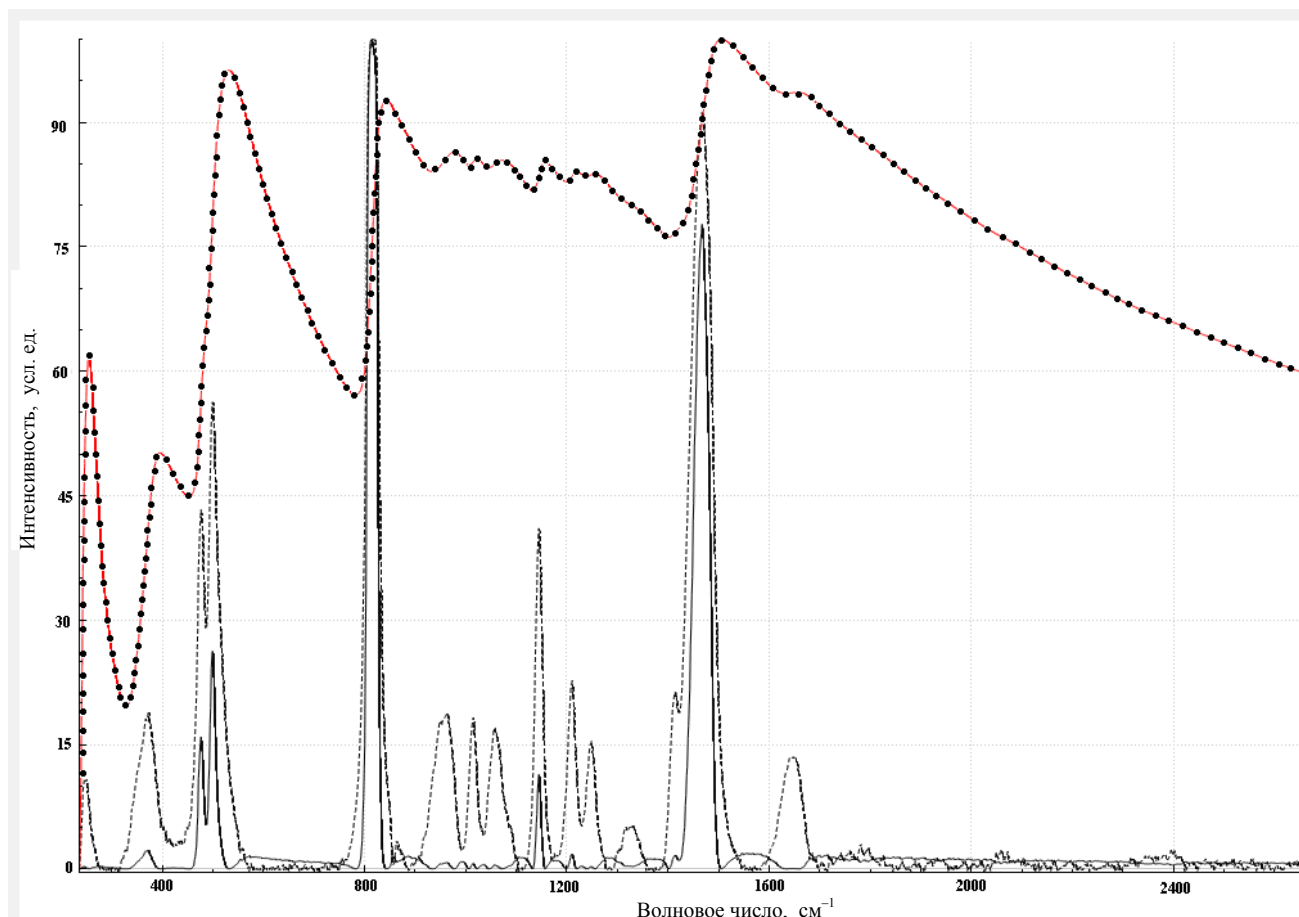


Рис. 3. Нормированные спектры комбинационного рассеяния НДМГ. Штриховая линия — исходный спектр, непрерывная — дисперсное преобразование, ● — фон

С учетом фона проведено дисперсионное Z -преобразование, получаемое расчетом дисперсии интенсивности для каждого волнового числа:

$$Z(k) = \|I(k) - I_{\text{phone}}(k)\|^2. \quad (3)$$

Таким образом, по мгновенным значениям интенсивности, усреднению по длинам волн и дисперсии для каждого волнового числа рассчитываются теоретические интенсивности аналитических линий спектра рассеяния. На рис. 4 показано сравнение исходного спектра с Z -преобразованным по уравнению (3).

Дисперсионное преобразование показывает, что рассеяние света при облучении с длиной волны 532 нм характеризуется дуплетом с волновыми числами 477.1 и 499.9 см^{-1} . Наиболее интенсивная линия находится в диапазоне 700–900 см^{-1} . Аналитическая линия с волновым числом 1468.1 см^{-1} соответствует деформационным колебаниям метильных (CH_3^-) и метиленовых ($-\text{CH}_2^-$) групп, входящих в состав большинства органических со-

единений [3, 5].

В количественных расчетах могут принимать участие аналитические линии, интенсивности которых удовлетворяют правилу 3σ , т. е. если случайная величина распределена нормально, то абсолютная величина ее отклонения от математического ожидания практически не превосходит утроенного среднеквадратического отклонения (СКО).

Количественный анализ, как правило, осуществляется по спектральным линиям, отвечающим следующим условиям:

- высокая интенсивность аналитической линии;
- отсутствие конволюции по волновым числам;
- максимальное отношение "интенсивность/полуширина";
- аппроксимация гауссовой функцией с высоким коэффициентом корреляции;
- соответствие критерию 3σ .

Количественные расчеты содержания НДМГ в водном растворе проводятся по интенсивностям

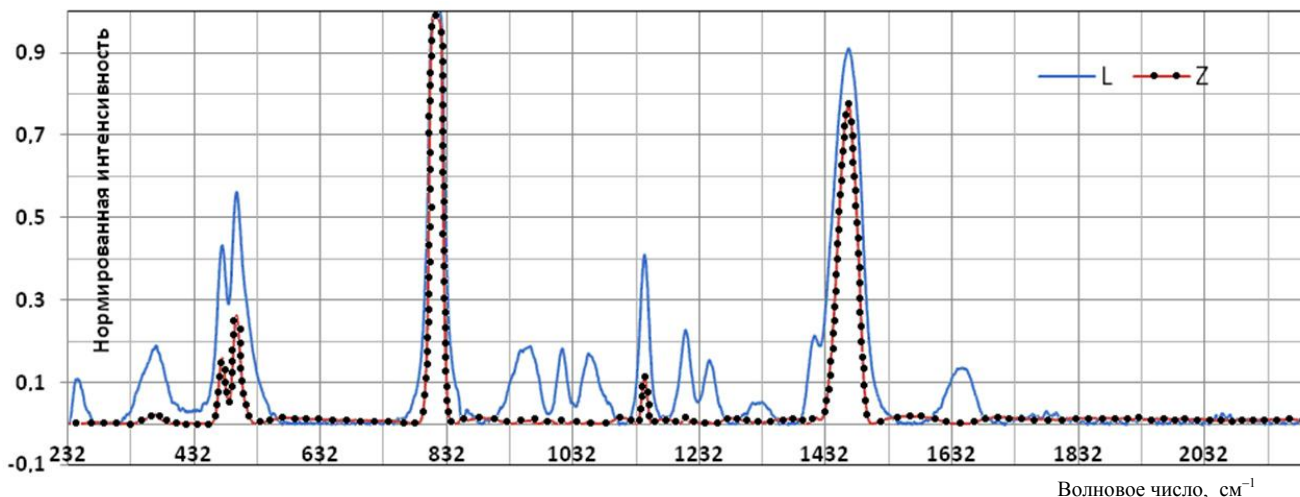


Рис. 4. Сравнение нормированных спектров для НДМГ: исходного и преобразованного

в области спектра $460\text{--}520\text{ см}^{-1}$ (двойной пик с волновыми числами 477.1 см^{-1} и 499.9 см^{-1}). Группа пиков в спектральной области $1120\text{--}1280\text{ см}^{-1}$ с волновыми числами 1145 , 1209.5 и 1247.8 см^{-1} соответственно позволяют повысить только качество идентификации НДМГ, однако количественные расчеты в этой спектральной области дают высокую погрешность [5].

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ ПО СИГНАЛУ

Построение уравнений связи измеряемых значений интенсивности с концентрацией проводится либо по амплитуде, либо по площади под аналитической линией с максимумом, отмеченным волновым числом 816.9 см^{-1} , как наиболее подходящей к условиям проведения количественного анализа.

Как правило, аналитическими объектами КРТ является водная среда, почвы и грунты. Таким образом, целесообразно провести измерения НДМГ в водных средах и в пробах, полученных вымыванием из грунтов. Как правило, для вымывания НДМГ и продуктов его распада пользуются этанолом или его водными растворами. В Приложении на рис. П2–П4 приведены КРС-спектры воды, этанола и НДМГ для качественного сравнения.

По приведенным спектрам видно, что количественному определению НДМГ в диапазоне $700\text{--}900\text{ см}^{-1}$ вода и этанол не мешают (см. табл. 1). Поэтому градуировочные зависимости $I(C_{\text{НДМГ}})$ построены по аналитическим линиям указанного диапазона.

Табл. 1. Волновые числа аналитических линий для воды, этанола и НДМГ (см^{-1})

Вода	Этанол	НДМГ
1672.52	1578.34	1657.52
917.80	1285.84	1478.04
548.94	1099.36	1216.61
282.14	893.80	1151.00
—	—	816.94
—	—	506.24

Для построения зависимостей $I(C_{\text{НДМГ}})$ использованы водные и спиртовые растворы НДМГ в концентрациях по гидразину 5, 10, 25, 50, 75 об. %.

Растворы приготовлены смешиванием необходимых долей НДМГ с объемами дистиллированной воды и ректификатом. Полученные растворы тщательно перемешаны и проанализированы при мощности источника излучения 200 мВт, времени экспозиции измерения интенсивности 500 мс.

Спектры комбинационного рассеяния двухкомпонентной системы "НДМГ—вода" с различным содержанием целевого продукта, в данном случае НДМГ, представлены на рис. 5, а в системе "НДМГ—этанол" на рис. 6.

По измеренным спектрам построены зависимости вида $I_{816} = f(C_{\text{НДМГ}})$ и $S_{700-900} = f(C_{\text{НДМГ}})$, где I — интенсивность линии, S — площадь под выбранной аналитической линией, $C_{\text{НДМГ}}$ — концентрация НДМГ в пробе.

Зависимости $I(C)$, $I(S)$ для аналитической линии с волновым числом 816.9 см^{-1} в спектрах водных

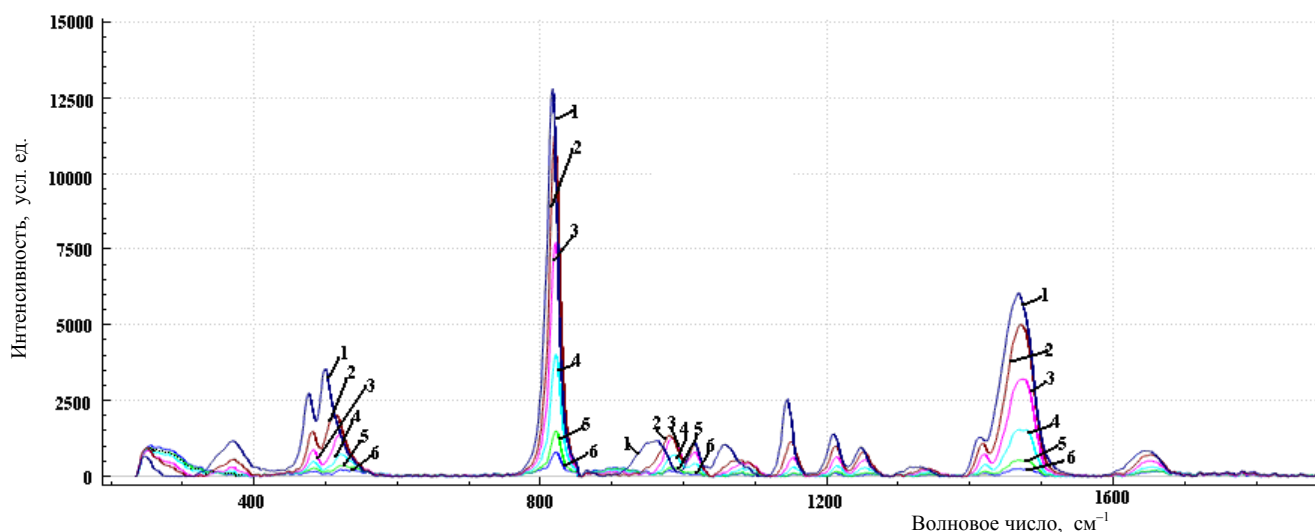


Рис. 5. Спектры комбинационного рассеяния растворов НДМГ в воде. 1 — 100 %-й, 2 — 75, 3 — 50, 4 — 25, 5 — 10, 6 — 5 %-й растворы

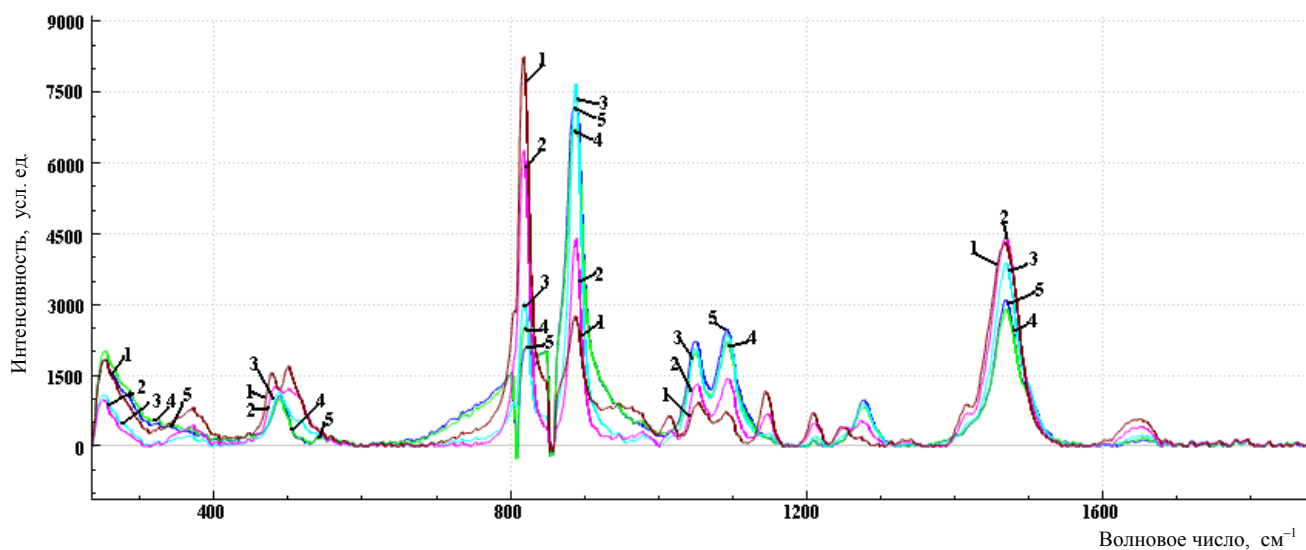


Рис. 6. Спектры комбинационного рассеяния системы "НДМГ—этанол" при различных содержаниях НДМГ. 1 — 75 %-й, 2 — 50, 3 — 25, 4 — 10, 5 — 5 %-й растворы НДМГ в этаноле

растворов НДМГ приведены на рис. 7, растворов в этаноле, содержащих НДМГ, — на рис. 8.

Для вывода уравнений связи интенсивностей аналитических линий и площадей под ними с концентрациями НДМГ в водных и растворах этанола выбрана аналитическая линия 816.9 см^{-1} , как предлагается в работе [5].

Зависимости интенсивности и площади под выбранной линией от концентрации НДМГ в этаноле

($I_{816}(C)$ и $S_{700-900}(C)$) приведены на рис. 8. Как видно из рисунка, зависимости интенсивности и площади от концентраций представляют собой линейные функции. Параметры этих функций a_1 , a_2 , b_1 , b_2 были вычислены методом наименьших квадратов на основе экспериментальных данных, представленных на рисунке. Таким образом, были получены линейные уравнения (4), (5), отражающие связь

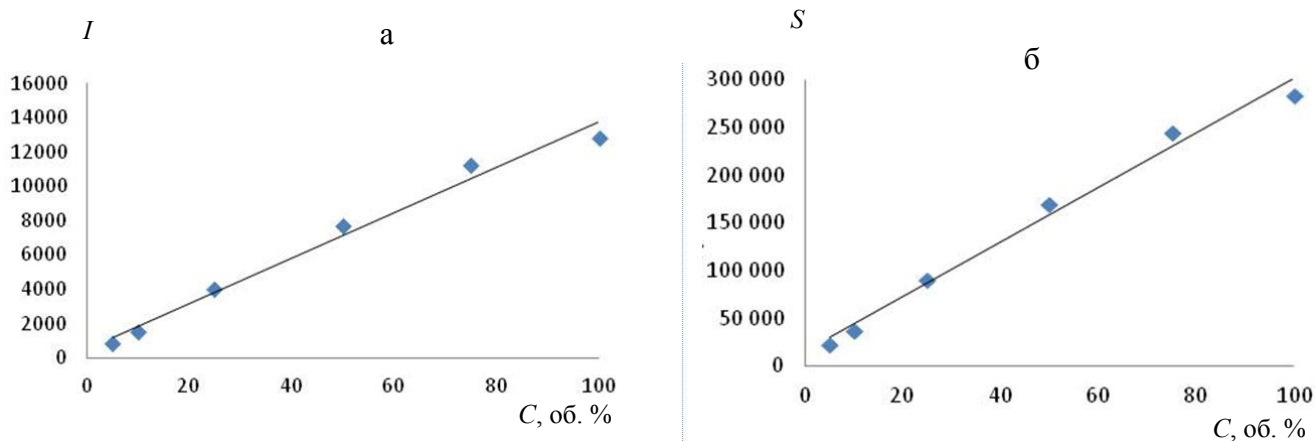


Рис. 7. Зависимости интенсивности I и площади S пика от концентрации НДМГ для водных растворов. а — график интенсивности пика, б — график площади пика

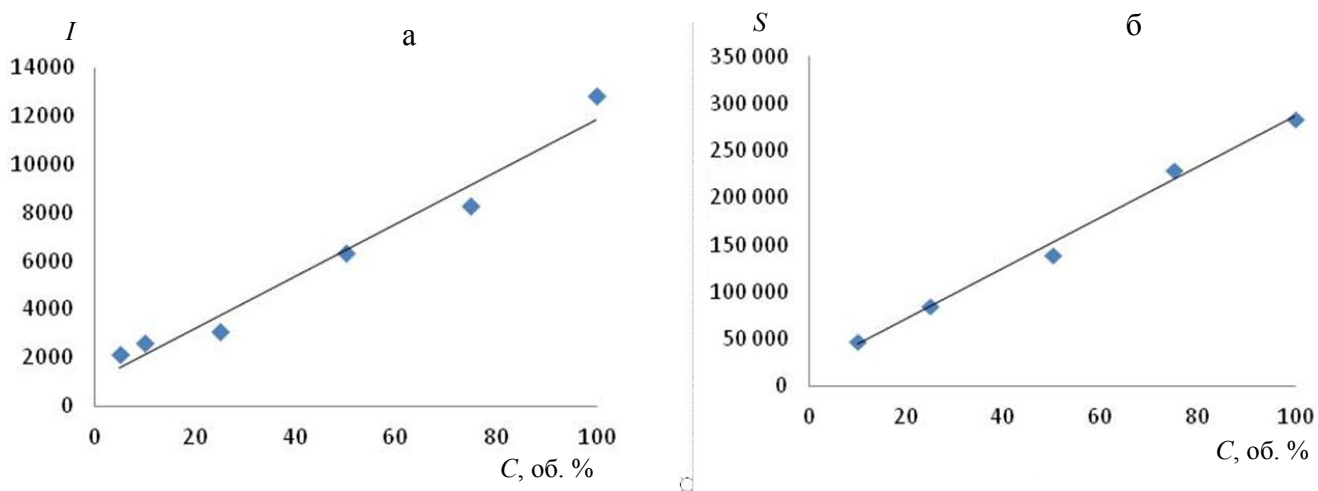


Рис. 8. Зависимости интенсивности I и площади S пика от концентрации НДМГ в спиртовых растворах (этанол). а — график интенсивности пика, б — график площади пика

измеренных интенсивностей I и площадей S от концентраций C . Эти уравнения называют уравнениями связи, и их можно записать следующим образом:

$$I = a_1 + b_1 C, \quad (4)$$

$$S = a_2 + b_2 C. \quad (5)$$

В табл. 2 и 3 показаны результаты расчета концентрации НДМГ в водных и спиртовых растворах в сравнении с исходными значениями по уравнениям связи, построенным по интенсивностям (волновое число 816.9 см^{-1}) и площадям под аналитической линией (диапазон $700\text{--}900 \text{ см}^{-1}$).

Табл. 2. Результаты определения концентрации НДМГ в водных и спиртовых растворах по интенсивности аналитической линией

№ пробы	НДМГ в водных растворах			НДМГ в растворах этанола		
	Интенсивность	Концентрация, %		Интенсивность	Концентрация, %	
		Введено	Расчет		Введено	Расчет
1	813.2	5	4.87	2097	5	5.73
2	1501	10	8.96	2574	10	11.03
3	4034	25	26.71	3058	25	27.38
4	7718	50	51.97	6279	50	49.37
5	11269	75	78.25	8260	75	76.20
6	12790	100	96.50	12790	100	98.97
Относительная погрешность по диапазону			5.27	Относительная погрешность по диапазону		6.39

Табл. 3. Результаты определения концентрации НДМГ в водных и спиртовых растворах по площади под аналитической линией

№ пробы	НДМГ в водных растворах			НДМГ в растворах этанола		
	Интенсивность	Концентрация, %		Интенсивность	Концентрация, %	
		Введено	Расчет		Введено	Расчет
1	813.2	5	4.87	2097	5	5.73
2	1501	10	8.96	2574	10	11.03
3	4034	25	26.71	3058	25	27.38
4	7718	50	51.97	6279	50	49.37
5	11269	75	78.25	8260	75	76.20
6	12790	100	96.50	12790	100	98.97
Относительная погрешность по диапазону			5.27	Относительная погрешность по диапазону		6.39

ВЫВОДЫ

Таким образом, очевидно, что метод комбинационного рассеяния позволяет проводить обнаружение несимметричного диметилгидразина в водных и спиртовых растворах без использования дополнительных операций подготовки проб, что значительно повышает ценность метода в аналитическом контроле КРТ.

Метод КРС обеспечивает уверенную идентификацию и количественный анализ растворов, содержащих НДМГ. Уравнения связи, построенные по интенсивности аналитической линии с волновым числом 816.9 см^{-1} и по площади под той же линией, рассчитанной по диапазону $700\text{--}900 \text{ см}^{-1}$ для водных и спиртовых (этанол) растворов, позволяют рассчитать концентрацию НДМГ с такими погрешностями:

– НДМГ в водных растворах (по интенсивности линии) — 5.27 %;

– НДМГ в спиртовых (этанол) растворах (по интенсивности линии) — 6.39 %;

– НДМГ в водных растворах (площадь под аналитической линией) — 4.14 %;

— НДМГ в спиртовых (этанол) растворах (площадь под аналитической линией) — 8.39 %.

Видно, что количественный анализ можно проводить как по интенсивности аналитической линии, так и по площади под этой же линией, рассчитанной по включающему ее диапазону.

Метод КРС, реализованный по конфокальной схеме (спектрометр СКР-200), позволяет проводить уверенную идентификацию НДМГ в водных и спиртовых растворах с дальнейшим расчетом содержания НДМГ в полевых условиях с достаточной точностью, позволяющей осуществлять экологический мониторинг для широкого ряда специальных объектов применения КРТ.

Дальнейшее развитие данного метода предполагает разработку методик анализа НДМГ и продуктов его распада в твердых пробах, например в грунтах и почвах, в сложных растворах, на металлических и других поверхностях.

Применение проточной спектрометрической кюветы позволяет проводить аналитические измерения в автоматическом режиме.

Метод КРС, реализованный на основе спектро-

метра СКР-200, позволяет построить переносные аналитические системы с возможностью экспресс-анализа в труднодоступных районах, обеспечивающих необходимую точность.

ПРИЛОЖЕНИЕ

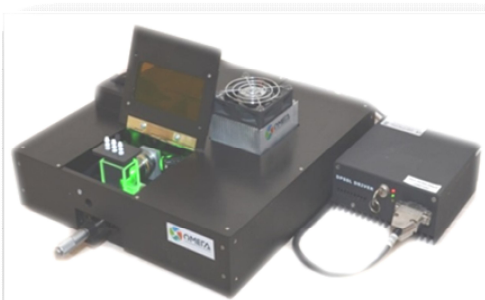


Рис. П1. Общий вид спектрометра СКР-200

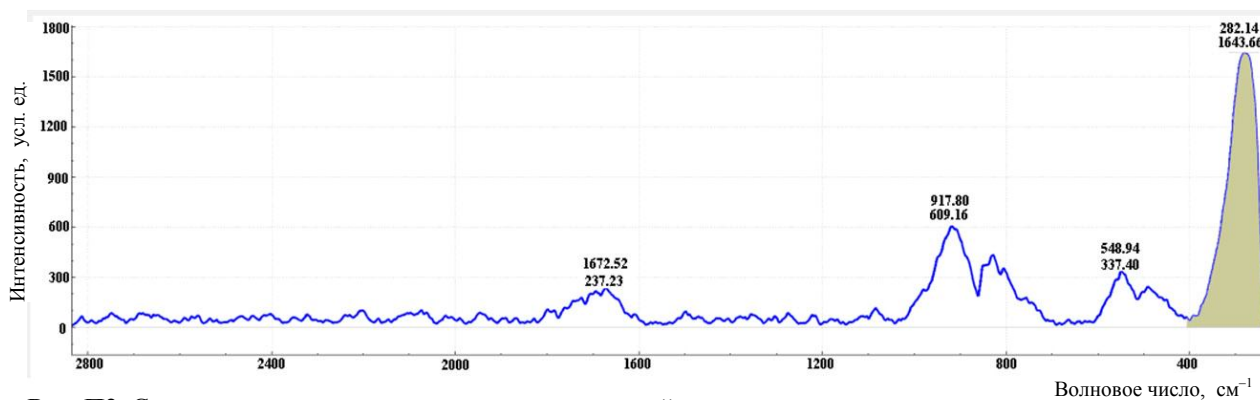


Рис. П2. Спектр и волновые числа аналитических линий для воды

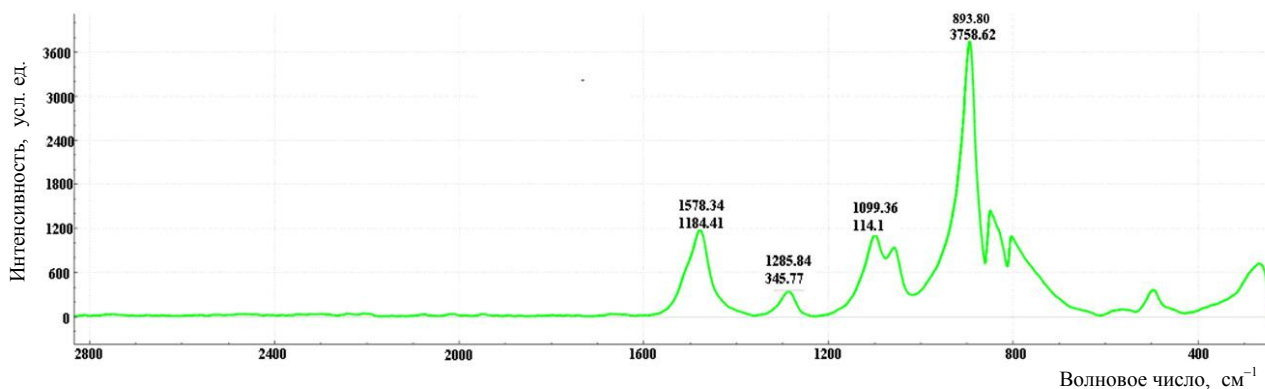


Рис. П3. Спектр и волновые числа аналитических линий для этанола

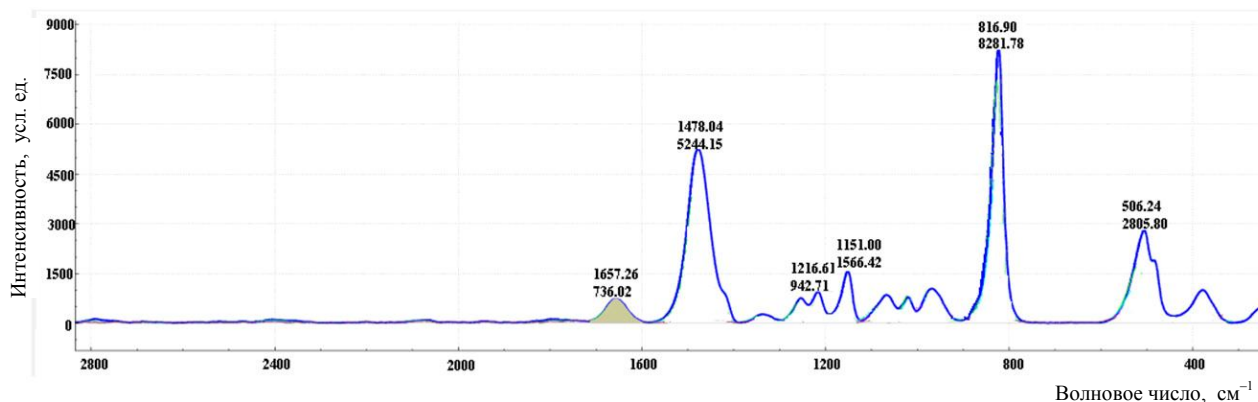


Рис. П4. Спектр и волновые числа аналитических линий для НДМГ

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волков Е.Б. Ракетные двигатели. М.: Воениздат, 1969. 241 с.
2. Зрелов В.Н., Серегин Е.П. Жидкие ракетные топлива. М.: "Химия", 1975. 320 с.
3. Суцинский М.М. Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов. М.: "Наука", 1969. 576 с.
4. Mitchell F.H.Jr., Mitchell F.H.Sr. Introduction to electronics design. 2nd edit. NJ, Prentice Hall, 1988. ISBN 0-13-481276-X.
5. Эль-Салим С.З. Средства индикации и мониторинга атмосферного воздуха, воды и почвы // Химическая безопасность. 2009. № 8. С. 23–44.

АО "Научно-исследовательский институт физических измерений", г. Пенза (Белозерцев А.И.)

Санкт-Петербургский горный университет (Черемисина О.В.)

ООО "Омега", г. Санкт-Петербург (Эль-Салим С.З.)

Институт аналитического приборостроения РАН, г. Санкт-Петербург (Манойлов В.В.)

Университет ИТМО, г. Санкт-Петербург (Манойлов В.В.)

Контакты: Манойлов Владимир Владимирович,
manoilov_vv@mail.ru

Материал поступил в редакцию: 20.02.2017

QUANTITATIVE DETERMINATION OF ASYMMETRIC DIMETHYLHYDRAZINE IN SOLUTIONS BY RAMAN SPECTROSCOPY

A. I. Belozertsev¹, O. V. Cheremisina², S. Z. El Salim³, V. V Manoylov^{4,5}

¹Research Institute of Physical Measurements. Penza, Russian Federation

²Saint-Petersburg Mining University, Russian Federation

³Ltd "Omega", Saint-Petersburg, Russian Federation

⁴Institute for Analytical Instrumentation, Saint-Petersburg, Russian Federation

⁵ITMO University, Saint-Petersburg, Russian Federation

In the real work the possibility of qualitative and quantitative test of one of important components of rocket fuels — the asymmetrical dimethyl hydrazine by method of a spectrometry of a Raman effect with a wavelength of the irradiating laser of 532 nanometers is considered SKR-200 spectrometer constructed according to the confocal scheme is applied to analytical definition. A qualitative analysis is carried out without use of padding reagents by preparation of tests. The possibility of the quantitative definition of the asymmetrical dimethyl hydrazine in water and spirits is shown.

Keywords: asymmetrical dimethyl hydrazine, rocket fuel, Raman effect, the quantitative analysis, wave number, intensity

REFERENCES

1. Volkov E.B. *Raketnye dvigateli* [Rocket engines]. Moscow, Voenizdat Publ., 1969. 241 p. (In Russ.).
2. Zrelov V.N., Seregin E.P. *Zhidkie raketnye topliva* [Liquid rocket fuels]. Moscow, Chemistry Publ., 1975. 320 p. (In Russ.).
3. Sushchinsky M.M. *Spektry kombinacionnogo rasseyaniya molekul i kristallov* [Ranges of combinational dispersion of molecules and crystals]. Moscow, Nauka Publ., 1969. 576 p. (In Russ.).
4. El-Salim S.Z. [Means of indication and monitoring of atmospheric air, water and soil]. *Himicheskaya bezopasnost'* [Chemical safety], 2009, no. 8, pp. 23–44. (In Russ.).
5. Mitchell F.H.Jr., Mitchell F.H.Sr. *Introduction to electronics design*. 2nd edit. NJ, Prentice Hall, 1988. 885 p. ISBN 0-13-481276-X.

Contacts: Manoylov Vladimir Vladimirovich,
manoilov_vv@mail.ru

Article received in edition: 20.02.2017