

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-4-21-28>

ПРИМЕНЕНИЕ ФОТОГЕНЕРИРОВАННОГО ЙОДА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ 1,1-ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

© Елена Васильевна Турусова*, Олег Евгеньевич Насакин

Чувашский государственный университет им. И. Н. Ульянова, Россия, 428015, г. Чебоксары, Московский пр-т, 15;

*e-mail: elvastur@ya.ru

*Статья поступила 13 августа 2019 г. Поступила после доработки 8 ноября 2019 г.
Принята к публикации 27 ноября 2019 г.*

Разработана фотохимическая методика определения 1,1-диметилгидразина (НДМГ), основанная на титровании аналита фотогенерированным йодом, который получали при облучении вспомогательного раствора йодида калия и смеси сенсibilизаторов (эозинат натрия: аурамин: флуоресцеин в молярном соотношении 1:1:1), в ацетатной среде (pH 6). При повышении кислотности наблюдается уменьшение скорости фотогенерации, что, скорее всего, связано с диспропорционированием образующегося титранта. Так как содержание титранта (йода) контролируют вольтамперометрическим методом, фотохимическое титрование НДМГ сопровождается уменьшением силы тока в цепи амперометрической установки, а стабилизация тока свидетельствует о полноте протекания реакции. Измерение времени фотогенерации, необходимого для восполнения убыли титранта в ячейке при дальнейшем облучении раствора в присутствии кислорода воздуха, позволяет количественно оценить содержание НДМГ в объектах окружающей среды. Поскольку аналит взаимодействует с титрантом в молярном соотношении 1:2, это позволило предположить возможность окисления НДМГ до нитрозодиметиламина. На основании проведенных исследований разработана фотохимическая методика определения НДМГ в растворе с пределами обнаружения и определения 0,49 и 1,62 мкг/мл соответственно. К сожалению, чувствительность предложенной методики не позволяет определять токсичный химический загрязнитель на уровне ПДК, в связи с чем возникает необходимость предварительного концентрирования подвижных форм НДМГ путем отгонки с водяным паром в среде 40 %-ного раствора гидроксида натрия. Разработанная методика удовлетворяет параметрам валидации по таким показателям, как линейность, прецизионность и правильность, и, следовательно, может быть рекомендована для определения НДМГ в любой контрольно-аналитической лаборатории. Апробацию фотохимической методики проводили при анализе образцов почвы, отобранной с фоновых и загрязненных территорий, а также природной воды. На основании полученных результатов установлено незначительное превышение содержания НДМГ в почве, отобранной с бывшего места дислокации воинской части.

Ключевые слова: фотогенерированный йод; 1,1-диметилгидразин; определение; объекты окружающей среды.

USING OF PHOTOGENERATED IODINE FOR DETERMINATION OF 1,1-DIMETHYLHYDRAZINE IN ENVIRONMENTAL OBJECTS

© Elena V. Turusova*, Oleg E. Nasakin

I. N. Ulyanov Chuvash State University, 15 Moskovsky prosp., Cheboksary, 428015, Russia; e-mail: elvastur@ya.ru

Received August 13, 2019. Revised November 8, 2019. Accepted November 27, 2019.

A photochemical method for determination of 1,1-dimethylhydrazine $H_2NN(CH_3)_2$ (unsymmetrical dimethylhydrazine (UDMH)) based on titration of the analyte with photogenerated iodine obtained by irradiation of an auxiliary solution containing potassium iodide and a mixture of sensitizers (EOSIN Y:auramine:fluorescein taken in a molar ratio 1:1:1) in an acetate medium (pH 6) has been developed. With increasing acidity, a decrease in the rate of photogeneration is observed which is most likely attributed to disproportionation of the resultant titrant. Since the titrant (iodine) content is controlled by the voltammetric method, the photochemical titration of UDMH is accompanied by a decrease in the current strength in the circuit of the amperometric setup and stabilization indicates the completeness of the reaction. Measurements of the photogeneration time necessary to compensate for the loss of titrant in the cell upon further irradiation of the solution in the presence of atmospheric oxygen provide quantitative assessment of the UDMH content in environmental objects. Since the analyte interacts with the titrant in a molar

ratio 1:2, we suggest the possibility of UDMH oxidation to NDMA (N-nitrosodimethylamine). A photochemical method of UDMH determination in solution is thus developed with the detection and determination limits (0.49 and 1.62) $\mu\text{g/ml}$, respectively. Unfortunately, the sensitivity of the proposed methodology does not allow determination of a toxic chemical contaminant at the MPC level which necessitates preconcentration of the mobile forms of UDMH by steam distillation in a 40 % sodium hydroxide solution. The developed methodology matches the validation parameters by the indices of linearity, ranking, correctness and thus can be recommended for determination of the UDMH content in any analytical laboratory. The photochemical method was tested in the analysis of soil samples taken from background and contaminated territories as well as natural water. A slight excess of the UDMH content has been found in the soil taken from the former location of the military unit.

Keywords: photogenerated iodine; unsymmetrical dimethylhydrazine (UDMH); determination; environmental objects.

Оценка генетических и токсических последствий антропогенного загрязнения окружающей среды для живых организмов является на сегодняшний день одной из наиболее актуальных проблем [1]. Особого внимания среди высокотоксичных химических загрязнителей заслуживает 1,1-диметилгидразин (НДМГ), который входит в состав ракетного топлива, используемого при запуске межконтинентальных баллистических ракет типа «Протон» [2]. Известно, что при падении первых ступеней ракет-носителей в топливных магистралях может находиться от 0,6 до 4,0 т негоревшего НДМГ, из которых 10 – 30 кг достигает поверхности земли [2] и вследствие высокого миграционного потенциала в ландшафтах предопределяет возникновение отдельных техногенных аномалий [3]. Хроническое воздействие низких доз НДМГ на животный организм приводит к поражению печени, центральной нервной, сердечно-сосудистой и кроветворной систем [1, 4 – 8]. В РФ установленные ПДК НДМГ в воде водоемов рыбохозяйственного назначения и почве составляют 0,50 мкг/л и 0,10 мг/кг соответственно, а общий допустимый уровень (ОДУ) в воде хозяйственно-бытового назначения — 0,06 мкг/л [8, 9]. Современные подходы для определения следовых количеств НДМГ обладают рядом недостатков. Так, например, возможности фотометрических методов [10], характеризующихся простотой и доступностью аппаратного оформления, ограничиваются недостаточными чувствительностью и селективностью [9, 11]. Высокочувствительные хроматографические методы [12 – 18] и метод капиллярного электрофореза с электрохимическим детектированием [19] требуют проведения трудоемкой и длительной пробоподготовки [9, 11].

Цель работы — разработка фотохимической методики определения НДМГ, основанной на титровании аналита фотогенерированным йодом. Титрант получали в результате облучения вспомогательного раствора, содержащего йодид калия, сенсibilизатор (смесь эозина натрия, аурамина и флуоресцеина в молярном соотноше-

нии 1:1:1) и ацетатный буферный раствор (рН 6). Так как содержание титранта контролировали вольтамперометрическим методом, фотохимическое титрование НДМГ сопровождается уменьшением силы тока в цепи амперометрической установки. Стабилизация тока свидетельствует о полноте протекания реакции. Дальнейшее облучение раствора и измерение времени фотогенерации, необходимого для восполнения убыли титранта в ячейке, позволяет количественно оценить содержание НДМГ в объектах окружающей среды.

Экспериментальная часть

Реагенты и растворы. В работе использовали HCl ($\rho = 1,19$ г/мл, хч), йодид калия (чда), эозинат натрия (чда), H_3PO_4 ($\rho = 1,70$ г/мл, хч), оксид кальция (чда), сульфид натрия (чда), гидроксид натрия (чда), H_2SO_4 ($\rho = 1,83$ г/мл, чда), 98 %-ный НДМГ (ГСО, Sigma Aldrich, Германия). Кислотность, необходимую для фотогенерации титранта, поддерживали введением в поглощающую систему буферного раствора с $\text{pH} = 6$.

Аппаратура. Титрование НДМГ проводили с использованием установки, описанной в работе [20]. Значение pH измеряли с помощью ионометра « pH-150MI » со стеклянным индикаторным электродом.

В ячейку установки для фотохимического титрования помещали 40,0 мл 0,50 М раствора йодида калия и 10,0 мл сенсibilизатора. Кислотность в ячейке создавали введением 20,0 мл соответствующего буферного раствора. Полученную смесь продували воздухом и облучали светом в течение 1 – 2 мин, генерируя титрант до его содержания $3,28 \cdot 10^{-5}$ ммоль (пороговое значение). Содержание титранта в сосуде контролировали вольтамперометрическим методом по изменению силы тока в цепи амперометрической установки. После достижения порогового значения в ячейку вводили 1,0 – 5,0 мл рабочего раствора, фиксируя при этом изменение показаний гальванометра. Достижение постоянного значения силы тока в цепи амперометрической установки свидетель-

ствовало о полноте протекания реакции. Затем вспомогательный раствор вновь продували воздухом в течение 1 – 2 мин, облучали светом и измеряли время, необходимое для восполнения убыли титранта в ячейке. Для проведения последующих определений раствор, находящийся в ячейке для фотохимического титрования, вновь облучали светом, генерируя титрант до его порогового значения. Один и тот же поглотительный раствор позволяет проводить 10 – 20 определений.

Содержание НДМГ (мг/л) рассчитывали по формулам:

$$X = \frac{Ц.д. \Delta \bar{I} M V_k}{2V_a}$$

(по изменению силы тока в цепи амперометрической установки),

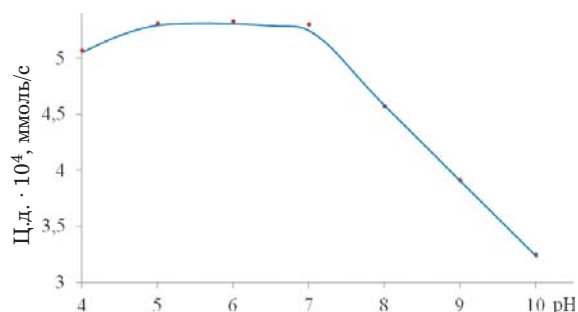
$$X = \frac{Ц.д. \Delta \bar{t} M V_k}{2V_a}$$

(по времени генерации титранта), где Ц.д. — цена деления установки, рассчитанная по времени генерации ($5,33 \cdot 10^{-7}$ ммоль/с) и изменению силы тока ($6,67 \cdot 10^{-7}$ ммоль/мкА) соответственно; $\Delta \bar{I}$, $\Delta \bar{t}$ — изменение силы тока (мкА) и времени генерации титранта (с) соответственно с учетом контрольного опыта; M — молярная масса НДМГ, 60,1 г/моль; V_k — объем мерной колбы, мл; V_a — объем аликвотной части, мл.

Обсуждение результатов

Чувствительность определения восстановителей фотохимическим методом в первую очередь зависит от условий фотогенерации титранта, а именно, кислотности раствора и природы сенсibilизатора.

Влияние природы сенсibilизатора. В связи с тем, что скорость генерирования титранта при заданной интенсивности облучения зависит



Зависимость скорости фотогенерации йода от кислотности раствора

The dependence of the iodine photogeneration rate on the solution acidity

только от количества поглощаемого сенсibilизатором света [21], увеличение диапазона поглощения, достигаемое применением соответствующего красителя, позволяет изменять скорость фотогенерации титранта и, следовательно, регулировать чувствительность определения восстановителя. Кинетику фотогенерации титранта изучали в присутствии эозината натрия, аурамина и флуоресцеина, а также их смесей. Согласно полученным результатам (табл. 1) применение смеси сенсibilизаторов (эозината натрия, аурамина и флуоресцеина в молярном соотношении 1:1:1) позволяет увеличить скорость генерации титранта практически вдвое, что, вероятно, связано с расширением диапазона поглощения.

Влияние pH. Согласно данным работы [21] в интервале значений pH 5 – 9 скорость фотогенерации йода постоянна и не зависит от кислотности раствора. Однако в соответствии с данными табл. 1 постоянное значение скорости наблюдается при pH 5 – 7 (рисунок). Дальнейшее увеличение кислотности раствора сопровождается уменьшением скорости фотогенерации, что, скорее всего, связано с диспропорционированием образующегося титранта. В связи с этим определение НДМГ проводили при pH 6,0. Поскольку

Таблица 1. Кинетика фотогенерации йода ($n = 4$)

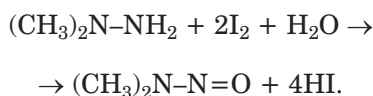
Table 1. Kinetics of iodine photogeneration ($n = 4$)

Сенсibilизатор	Скорость генерации титранта, Ц.д. · 10⁴, ммоль/с, при pH						
	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
1	2,22	2,53	2,51	2,47	1,72	1,07	0,42
2	2,07	2,29	2,32	2,27	1,59	0,94	0,30
3	2,25	2,41	2,40	2,45	1,75	1,10	1,45
1 + 2	3,90	4,11	4,15	4,10	3,41	2,76	2,10
1 + 3	3,80	4,02	3,98	4,00	3,29	2,65	2,00
2 + 3	3,90	4,05	4,01	4,09	3,40	2,75	2,10
1 + 2 + 3	5,07	5,31	5,33	5,30	4,57	3,91	3,25

Примечание. Сенсibilизатор: 1 — эозинат натрия; 2 — флуоресцеин; 3 — аурамин.

предложенная методика позволяет определять НДМГ как по времени генерации титранта ($\Delta\bar{t}$, с), так и по изменению силы тока в цепи амперометрической установки ($\Delta\Delta\bar{I}$, мкА), рассчитали Ц.д. по $\Delta\Delta\bar{I}$ при рН 6 ($6,67 \cdot 10^{-4}$ ммоль/мкА).

Исследование механизма взаимодействия НДМГ с фотогенерированным йодом. В связи с тем, что НДМГ легко окисляется кислородом и другими природными окислителями с образованием целого ряда веществ [22, 23], можно предположить возможность его трансформации и под действием фотогенерированного йода. На основании результатов фотохимического титрования модельных систем (табл. 2), согласно которым аналит взаимодействует с титрантом в молярном соотношении 1:2, предположили возможный механизм окисления НДМГ:



Для подтверждения отсутствия систематической ошибки предлагаемой методики использовали метод «введено-найденно» (табл. 3). Согласно данным табл. 3 полученные результаты согласуются между собой и с результатами арбитражного метода (ГХ).

Метрологические характеристики предложенной методики приведены в табл. 4. Из рассчитанных значений пределов обнаружения и определения видно, что методика не позволяет определять НДМГ на уровне ПДК, поэтому для повышения чувствительности и селективности определения необходимо проведение дополнительной пробоподготовки.

Определение НДМГ в почве. Анализировали два образца почвы: образец 1 (фоновый), отобранный весной 2019 г. в районе города Ахтыбинска Астраханской обл., и образец 2 (загрязненный НДМГ), отобранный с бывшего места дислокации воинской части одновременно с образцом 1.

Отбор проб осуществляли согласно рекомендациям ГОСТ 17.4.4.02–2017. Образцы сушили при комнатной температуре на воздухе в течение двух дней, влажность воздушно-сухого препарата составила 11,8 % (влажность исходного сырья — 98 %) [24].

В навеску почвы массой 10,0 г вносили 5,0 г оксида кальция и перемешивали. Полученный образец обрабатывали 40,0 мл диализованной воды. Для увеличения степени извлечения НДМГ полученную суспензию нагревали в течение 7 мин при 90 °С, после чего вводили 1,0 мл

Таблица 2. Результаты фотохимического определения НДМГ ($n = 6$)

Table 2. The results of photochemical determination of UDMH ($n = 6$)

Введено НДМГ		$\Delta\Delta\bar{I}$, мкА	$\bar{n}_{\text{I}_2} \cdot 10^9$, ммоль	$\bar{n}_{\text{I}_2} : n_{\text{НДМГ}}$	$\Delta\bar{t}$, с	$\bar{n}_{\text{I}_2} \cdot 10^9$, ммоль	$\bar{n}_{\text{I}_2} : n_{\text{НДМГ}}$
мкг	$\cdot 10^9$, ммоль						
0,20	3,33	9,5	6,34	1,9:1,0	12,0	6,40	1,9:1,0
0,30	4,99	14,5	9,67	1,9:1,0	18,0	9,59	1,9:1,0
0,40	6,66	19,5	13,01	1,9:1,0	24,0	12,79	1,9:1,0
0,50	8,32	24,5	16,34	2,0:1,0	31,0	16,52	2,0:1,0

Таблица 3. Результаты определения НДМГ в модельной системе методом «введено – найденно»

Table 3. The results of UDMH determination in a model system using spiked test

Содержание НДМГ, мкг/мл	Добавка НДМГ, мкг/мл	Найдено НДМГ					
		методом ГХ		фотохимически			
				по $\Delta\Delta\bar{I}$		по $\Delta\bar{t}$	
		мкг/мл	%	мкг/мл	%	мкг/мл	%
0,50	0,05	0,54	98,2	0,55	98,2	0,55	98,2
	0,10	0,60	100,0	0,60	100,0	0,59	98,2
0,55	0,05	0,60	100,0	0,59	98,3	0,60	100,0
	0,10	0,64	98,5	0,64	98,5	0,65	100,0
0,60	0,05	0,65	100,0	0,65	100,0	0,65	100,0
	0,10	0,70	100,0	0,70	100,0	0,70	100,0
Метрологические характеристики методов определения НДМГ		$\bar{X} = 99,45$; $S_{\bar{x}} = 0,3412$; $\Delta x = 3,07$ %; $\sigma = 3,05$		$\bar{X} = 99,22$; $S_{\bar{x}} = 0,3543$; $\Delta x = 3,19$ %; $\sigma = 3,17$		$\bar{X} = 99,40$; $S_{\bar{x}} = 0,3794$; $\Delta x = 3,41$ %; $\sigma = 3,39$	

Примечание. σ — наиболее вероятная погрешность анализа при $P = 0,98$ и $f = 5$.

раствора H_3PO_4 ($\rho = 1,70$ г/мл) и отфильтровывали, количественно переводя раствор в мерную колбу на 50 мл. Для устранения влияния матрицы к полученному раствору добавляли 20,0 мл 0,04 М раствора NaOH и отгоняли в приемник, содержащий 2,0 мл 0,10 М раствора H_2SO_4 [22]. Продукт, собранный в интервале температур 63 – 65 °С, количественно переносили в мерную колбу на 25,0 мл и доводили объем раствора диализованной водой до метки (рабочий раствор).

Предварительно в ячейку для фотохимического титрования помещали 40,0 мл 0,05 М раствора йодида калия, 10,0 мл 10 %-ного раствора эозина натрия и 20,0 мл ацетатного буферного раствора (рН 6). Полученную смесь продували воздухом и облучали светом в течение 1 – 2 мин, генерируя титрант со скоростью $3,20 \cdot 10^{-5}$ ммоль/мин до его содержания $3,28 \cdot 10^{-5}$ ммоль (пороговое значение). Содержание титранта в сосуде контролировали вольтамперометрически по изменению силы тока в цепи амперометрической установки. После достижения порогового значения в ячейку вводили 5,0 мл рабочего раствора, фиксируя при этом изменение показаний гальванометра. Достижение постоянной силы тока в цепи амперометрической установки свидетельствовало о полноте протекания реакции. Затем вспомогательный раствор вновь продували воздухом в течение 1 – 2 мин, облучали светом и измеряли время, необходимое для восполнения

убыли титранта в ячейке. Для проведения последующих определений раствор, находящийся в ячейке для фотохимического титрования, вновь облучали светом, генерируя титрант до его порогового значения. Один и тот же поглотительный раствор позволяет проводить 10 – 20 определений.

Содержание НДМГ (мг/кг) рассчитывали по формулам:

$$X = \frac{\text{Ц. д. } \Delta \bar{I} M V_{\text{к}}}{2m(1 - W)V_{\text{а}}}$$

(по изменению силы тока в цепи амперометрической установки);

$$X = \frac{\text{Ц. д. } \Delta \bar{t} M V_{\text{к}}}{2m(1 - W)V_{\text{а}}}$$

(по времени генерации титранта), где Ц.д. — цена деления установки, рассчитанная по времени генерации ($5,33 \cdot 10^{-7}$ ммоль/с) и изменению силы тока ($6,67 \cdot 10^{-7}$ ммоль/мкА) соответственно; $\Delta \bar{I}$, $\Delta \bar{t}$ — изменение силы тока (мкА) и времени генерации титранта (с) соответственно с учетом контрольного опыта, мкА/с; M — молярная масса НДМГ, 60,1 г/моль; $V_{\text{к}}$ — объем мерной колбы, мл; $V_{\text{а}}$ — объем аликвотной части, мл; W — массовая доля влаги; m — масса навески почвы, кг.

Таблица 4. Метрологические характеристики методики фотохимического определения НДМГ

Table 4. The metrological characteristics of the photochemical technique for UDMH determination

Параметр	По $\Delta \bar{I}$	По $\Delta \bar{t}$
Линейный динамический диапазон, мкг/мл	0,25 – 2,00	
Уравнение градуировочной характеристики $y = ax + b$	$y = 24,995x - 0,0321$	$y = 31,19x + 0,0357$
R	1,000	1,000
Диапазон определяемых содержаний, мкг/мл	0,10 – 2,00	
Предел определения, мкг/мл	1,62	
Предел обнаружения, мкг/мл	0,49	

Таблица 5. Результаты определения НДМГ в почве ($n = 7$; $P = 0,95$)

Table 5. The results of UDMH determination in soils ($n = 7$; $P = 0,95$)

Образец	Добавка, мг/кг	Найдено, мг/кг					
		фотохимически				методом ГХ [12]	
		$\Delta\Delta\bar{I}$		$\Delta\bar{\tau}$			
		$\bar{m} \pm \Delta\bar{m}$	$S_r, \%$	$\bar{m} \pm \Delta\bar{m}$	$S_r, \%$	$\bar{m} \pm \Delta\bar{m}$	$S_r, \%$
1	0,00	—	—	—	—	$0,014 \pm 0,001$	7,14
	0,02	$0,033 \pm 0,003$	9,09	$0,032 \pm 0,003$	9,38	$0,030 \pm 0,001$	3,33
	0,04	$0,053 \pm 0,003$	5,66	$0,048 \pm 0,003$	6,25	$0,049 \pm 0,001$	2,04
2	0,00	$0,120 \pm 0,004$	3,33	$0,123 \pm 0,004$	3,25	$0,118 \pm 0,002$	1,69
	0,02	$0,134 \pm 0,004$	2,99	$0,139 \pm 0,004$	2,88	$0,139 \pm 0,002$	1,44
	0,04	$0,160 \pm 0,004$	2,50	$0,160 \pm 0,004$	2,50	$0,158 \pm 0,002$	1,27

Таблица 6. Результаты определения НДМГ в природной поверхностной воде ($n = 7$; $P = 0,95$)**Table 6.** The results of UDMH determination in natural surface water ($n = 7$; $P = 0.95$)

Образец	Добавка, мкг/л	Найдено, мкг/л					
		фотохимически				методом ГХ [12]	
		$\Delta\Delta\bar{I}$		$\Delta\bar{\tau}$			
		$\bar{m} \pm \Delta\bar{m}$	$S_r, \%$	$\bar{m} \pm \Delta\bar{m}$	$S_r, \%$	$\bar{m} \pm \Delta\bar{m}$	$S_r, \%$
1	0,00	—	—	—	—	$0,094 \pm 0,004$	4,26
	0,20	$0,301 \pm 0,012$	3,99	$0,296 \pm 0,012$	4,05	$0,290 \pm 0,007$	2,41
	0,40	$0,481 \pm 0,013$	2,70	$0,048 \pm 0,003$	6,25	—	—
2	0,00	—	—	—	—	$0,056 \pm 0,002$	3,57
	0,20	$0,251 \pm 0,010$	3,98	$0,248 \pm 0,010$	4,03	$0,250 \pm 0,007$	2,80
	0,40	$0,451 \pm 0,013$	2,88	$0,440 \pm 0,013$	2,96	—	—

Правильность полученных результатов контролировали методом «введено – найдено» и газохроматографическим методом [12]. Результаты определения остаточных количеств НДМГ в почве представлены в табл. 5.

Содержания токсичного химического контанминанта, определенные по времени генерации титранта и изменению силы тока, согласуются между собой, а также с результатами арбитражного метода (ГХ). Несмотря на то что второй образец был отобран с территории бывшей воинской части спустя год после ее расформирования, найденное содержание НДМГ превышает регламентируемое в 1,2 раза.

Определение НДМГ в воде. Пробы воды отбирали весной 2019 г. согласно Р 52.24.353–2012 [25] с левого берега ерика Постепка в 2 км от г. Знаменска (образец 1) и р. Ахтубы в 1 км от г. Ахтубинска (образец 2). Для устранения влияния матрицы в исследуемой пробе объемом 1,0 л растворяли 650,0 г NaOH и отгоняли в приемник, содержащий 2,0 мл 0,50 М раствора H_2SO_4 [22]. Продукт, собранный в интервале температур 63 – 65 °С, количественно переводили в мерную колбу на 25,0 мл и доводили объем раствора диализованной водой до метки (рабочий раствор). Дальнейшее определение НДМГ проводили по описанной выше методике.

Содержание НДМГ (мкг/л) рассчитывали по формулам:

$$X = \frac{Ц_{д.} \Delta\bar{I} MV_{к} \cdot 10^{-3}}{2V_{пр} V_a} = \frac{Ц_{д.} \Delta\bar{I} MV_{к} \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 1 \cdot V_a}$$

(по изменению силы тока);

$$X = \frac{Ц_{д.} \Delta\bar{\tau} MV_{к} \cdot 10^{-3}}{2V_{пр} V_a} = \frac{Ц_{д.} \Delta\bar{\tau} MV_{к} \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 1 \cdot V_a}$$

(по времени генерации титранта), где $V_{пр}$ — объем пробы воды, л.

Правильность полученных результатов контролировали методом «введено-найденно» и газохроматографическим методом [12]. Результаты определения остаточных количеств НДМГ в природной поверхностной воде представлены в табл. 6.

На основании данных табл. 6 все найденные содержания НДМГ согласуются между собой; оба образца соответствуют санитарно-эпидемиологическим нормам, регламентируемым ГН 2.1.5.689–98.

Заключение

Таким образом, разработана фотохимическая методика определения НДМГ, основанная на титровании аналита фотогенерированным йодом. Методика проста в выполнении и не требует дорогостоящего оборудования. Повысить чувствительность и устранить мешающее влияние сложной матрицы позволяет предварительное концентрирование подвижных форм НДМГ путем отгонки с водяным паром в среде 40 %-ного раствора гидроксида натрия. Разработанная методика удовлетворяет параметрам валидации по таким показателям, как линейность, прецизионность, правильность, и может быть рекомендована для определения НДМГ в любой контрольно-аналитической лаборатории.

ЛИТЕРАТУРА

1. Колумбаева С. Ж., Шалахметова Т. М., Бегимбетова Д. А. и др. Мутагенное действие компонента ракетного топлива несимметричного диметилгидразина на крыс разного возраста / Генетика. 2007. Т. 43. № 6. С. 742 – 746.
2. Carlsen L., Kenessov B. N., Batyrbekova S. Ye. A QSAR/QSTR Study on the Environmental Health Impact by the Rocket Fuel 1,1-Dimethyl Hydrazine and its Transformation Products / Environ. Health Insights. 2008. Vol. 1. P. 11 – 20. DOI: 10.4137/EHI.S889.
3. Баранов М. Е. Определение загрязнения почвы ракетным топливом с помощью тест-объектов / Глобальная ядерная безопасность. 2018. № 1(26). С. 24 – 35.

4. Kao Y. H., Chong C. H., Ng W. T., Lim D. Hydrazine inhalation hepatotoxicity / *Occup. Med.* 2007. Vol. 57. N 7. P 535 – 537. DOI: 10.1093/occmed/kqm077.
5. Панин Л. Е., Петрова А. Ю. Медико-социальные и экологические проблемы использования ракет на жидком топливе (гептил) / *Бюллетень СО РАМН.* 2006. Т. 26. № 1. С. 124 – 131.
6. Кулмагамбетов И. Р., Муравлева Л. Е., Абдрахманова Ю. Е. и др. Влияние несимметричного диметилгидразина на физико-химические свойства плазмы крови экспериментальных животных / *Авиакосмическая и экологическая медицина.* 2008. Т. 42. № 1. С. 32 – 35.
7. Лавриенко И. А., Батырбекова С. Е., Лавриенко В. А., Бабина А. В. Исследование токсичного воздействия ракетного топлива на периферическую нервную систему и функциональные показатели клеток крови лабораторных животных / *Бюллетень СО РАМН.* 2010. Т. 30. № 2. С. 60 – 64.
8. Ломакин А. И., Трикман О. П., Скрипкина Л. Э. и др. Токсическое воздействие несимметричного диметилгидразина (гептила) на организм человека / *Вестн. клин. больницы* № 51. Сентябрь 2012. С. 59 – 61.
9. Затиракха А. В., Смоленков А. Д., Елфимова Я. А., Шпигун О. А. Высокочувствительное ионохроматографическое определение 1,1-диметилгидразина / *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2009. Т. 9. Вып. 4. С. 545 – 556.
10. Юданов П. М. Перспективные методы анализа несимметричного диметилгидразина в окружающей среде / *Научные и образовательные проблемы гражданской защиты.* 2013. № 2. С. 93 – 96.
11. Белозерцев А. И., Черемисина О. В., Эль-Салим С. З., Манойлов В. В. Количественное определение несимметричного диметилгидразина в растворах методом спектроскопии комбинированного рассеяния / *Научное приборостроение.* 2017. Т. 27. № 2. С. 47 – 56.
12. Сотников Е. Е., Москвин А. С. Газохроматографическое определение несимметричного диметилгидразина в воде / *Журн. аналит. химии.* 2006. Т. 61. № 2. С. 139 – 142.
13. Kosyakov D. S., Ul'yanovskii N. V., Pokryshkin S. A., et al. Rapid determination of 1,1-dimethylhydrazine transformation products in soil by accelerated solvent extraction coupled with gas chromatography-tandem mass spectrometry / *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 2015. Vol. 95. N 14. P. 1321 – 1337. DOI: 10.1080/03067319.2015.1090569.
14. Абилев М. Б., Кенесов Б. Н., Батырбекова С. Е. Газохроматографическое определение 1,1-диметилгидразина в образцах воды методом твердофазной микроэкстракции с дериватизацией / *Вестн. КазНУ. Серия химич.* 2014. № 3. С. 93 – 102.
15. Смоленков А. Д., Чернобровкина А. В., Смирнов Р. С., Шпигун О. А. Определение гидразина методом жидкостной хроматографии с предварительной дериватизацией 2,3-нафталиндигидридом / *Журн. аналит. химии.* 2012. Т. 67. № 4. С. 404 – 408.
16. Смирнов Р. С., Смоленков А. Д., Болотник Т. А., Шпигун О. А. Предколлонная дериватизация с глиоксалем как новый подход к высокочувствительному ВЭЖХ-УФ-определению / *Журн. аналит. химии.* 2013. Т. 68. № 9. С. 923 – 930.
17. Смоленков А. Д., Пономаренко С. А., Шпигун О. А. Закономерности удерживания 1,1 диметилгидразина и продуктов его разложения на силикагелях с привитыми алкильными группами в режиме ион-парной хроматографии / *Журн. физ. химии.* 2009. Т. 83. № 3. С. 565 – 574.
18. Родин И. А., Москвин Д. Н., Смоленков А. Д., Шпигун О. А. Превращения несимметричного диметилгидразина в почвах / *Журн. физ. химии.* 2008. Т. 82. № 6. С. 1039 – 1044.
19. Guo L., Matsysik F. M., Gläser P., Engewald W. Determination of hydrazine, monomethylhydrazine, 1,1-dimethylhydrazine, and 1,2-dimethylhydrazine by nonaqueous capillary electrophoresis with amperometric detection / *Electrophoresis.* 2005. Vol. 26. N 17. P. 3341 – 3348. DOI: 10.1002/elps.200500188.
20. Пат. 122490 РФ. Анализатор фотохимический / Турусова Е. В., Лыщиков А. Н., Насакин О. Е. // ФГОУ ВПО «Чувашский государственный университет им. И. Н. Ульянова». — N 2012124461/15; заявл. 13.06.2012; опубл. 27.11.2012, бюл. № 33.
21. Додин Е. И. Фотохимический анализ. — М.: Металлургия, 1979. — 174 с.
22. Ульяновский Н. В., Косяков Д. С., Боголицын К. Г. и др. Особенности пробоподготовки при хроматографическом определении 1,1-диметилгидразина и N-нитрозодиметиламина в торфяных почвах / *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия.* 2015. Т. 56. № 2. С. 78 – 84.
23. Кенесов Б. Н., Батырбекова С. Е. Актуальные направления изучения экологических последствий проливов ракетного топлива на основе высокотоксичного 1,1-диметилгидразина / *Вестн. КазНУ. Серия химическая.* 2012. № 2. С. 124 – 131.
24. ГОСТ ISO 11464–2015. Качество почвы. Предварительная подготовка проб для физико-химического анализа. — М.: Стандартинформ, 2015. — 10 с.
25. Р 52.24.353–2012. Отбор проб поверхностных вод суши и очищенных сточных вод. — Ростов-на-Дону: Росгидромет, ФГБУ «ГХИ», 2012. — 36 с.

REFERENCES

1. Kolumbayeva S. Zh., Shalakhmetova T. M., Begimbetova D. A., et al. Mutagenic effect of the rocket fuel component unsymmetrical dimethylhydrazine on rats of different age / *Rus. J. Genet.* 2007. Vol. 43. N 6. P. 608 – 612. DOI: 10.1134/S1022795407060038.
2. Carlsen L., Kenessov B. N., Batyrbekova S. Ye. A QSAR/QSTR Study on the Environmental Health Impact by the Rocket Fuel 1,1-Dimethyl Hydrazine and its Transformation Products / *Environ. Health Insights.* 2008. Vol. 1. P. 11 – 20. DOI: 10.4137/EHI.S889.
3. Baranov M. E. Determination of soil contamination by rocket fuel using test objects / *Glob. Yatern. Bezopasn.* 2018. N 1(26). P. 24 – 35 [in Russian].
4. Kao Y. H., Chong C. H., Ng W. T., Lim D. Hydrazine inhalation hepatotoxicity / *Occup. Med.* 2007. Vol. 57. N 7. P. 535 – 537. DOI: 10.1093/occmed/kqm077.
5. Panin L. E., Petrova A. Yu. Medical, social and environmental problems of using rockets with liquid fuel (heptyl) / *Byull. SO RAMN.* 2006. Vol. 26. N 1. P. 124 – 131 [in Russian].
6. Kulmagambetov I. R., Muravleva L. E., Abdrakhmanova Yu. E., et al. Effects of asymmetric dimethyl hydrazine on physical and chemical properties of blood plasma in experimental animals / *Aviakosmicheskaya i ekologicheskaya meditsina.* 2008. Vol. 42. N 1. P. 32 – 35 [in Russian].
7. Lavrienko I. A., Batyrbekova S. E., Lavrienko V. A., Babina A. V. The investigation of the rocket fuel toxic influence on peripheral nervous system and functional indexes of laboratory animals blood cells / *Byull. SO RAMN.* 2010. Vol. 30. N 2. P. 60 – 64 [in Russian].
8. Lomakin A. I., Trikman O. P., Skripkina L. E., et al. The toxic effect of asymmetric dimethylhydrazine (heptyl) on the human body / *Byull. Klin. Bol'n.* N 51. 2012. P. 59 – 61 [in Russian].
9. Zatirakha A. V., Smolenkov A. D., Elfimova Y. A., Shpigun O. A. Highly sensitive ion chromatographic determination of 1,1-dimethylhydrazine / *Sorbts. Khromatogr. Prots.* 2009. Vol. 9. N 4. P. 545 – 556 [in Russian].
10. Yudanov P. M. Promising methods for the analysis of asymmetric dimethylhydrazine in the environment / *Nauch. Obrazov. Probl. Grazhd. Zashch.* 2013. N 2. P. 93 – 96 [in Russian].
11. Belozertsev A. I., Cheremisina O. V., El Salim S. Z., Manoilov V. V. Quantitative determination of asymmetric dimethylhydrazine in solutions by Raman spectroscopy / *Nauch. Priborostr.* 2017. Vol. 27. N 2. P. 47 – 56 [in Russian].
12. Sotnikov E. E., Moskovkin A. S. Gas-chromatographic determination of 1,1-dimethylhydrazine in water / *J. Anal. Chem.* 2006. Vol. 61. N 2. P. 129 – 132. DOI: 10.1134/S1061934806.

13. **Kosyakov D. S., Ul'yanovskii N. V., Pokryshkin S. A., et al.** Rapid determination of 1,1-dimethylhydrazine transformation products in soil by accelerated solvent extraction coupled with gas chromatography-tandem mass spectrometry / *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 2015. Vol. 95. N 14. P 1321 – 1337. DOI: 10.1080/03067319.2015.1090569.
14. **Abilev M., Kenessov B., Batyrbekova S.** Gas chromatographic determination of 1,1-dimethylhydrazine in water samples by solid-phase microextraction with derivatization / *Khim. Byul. Kaz. Nats. Univ.* 2014. N 3. P 91 – 102 [in Russian]. DOI: 10.15328/chemb\$2014\$391-102.
15. **Smolenkov A. D., Chernobrovkina A. V., Smirnov R. S., Shpigun O. A.** Determination of hydrazine by liquid chromatography with preliminary derivatization with naphthalene-2,3-dialdehyde / *J. Anal. Chem.* 2012. Vol. 67. N 4. P 360 – 363. DOI: 10.1134/S1061934812040120.
16. **Smirnov R. S., Smolenkov A. D., Bolotnik T. A., Shpigun O. A.** Precolumn derivatization with glyoxal as a new approach to the highly sensitive HPLC-UV determination of unsymmetrical dimethylhydrazine / *J. Anal. Chem.* 2013. Vol. 68. N 9. P 837 – 844. DOI: 10.1134/S1061934813090116.
17. **Smolenkov A. D., Ponomarenko S. A., Shpigun O. A.** The retention of 1,1-dimethylhydrazine and its decomposition products on alkyl-grafted silica gels under the ion pair chromatography conditions / *Rus. J. Phys. Chem. A.* 2009. Vol. 83. N 3. P 478 – 487. DOI: 10.1134/S0036024409030261.
18. **Rodin I. A., Moskvina D. N., Smolenkov A. D., Shpigun O. A.** Transformations of asymmetric dimethylhydrazine in soils / *Rus. J. Phys. Chem.* 2008. Vol. 82. N 6. P 911 – 915. DOI: 10.1134/S003602440806006X.
19. **Guo L., Matysik F. M., Gläser P., Engewald W.** Determination of hydrazine, monomethylhydrazine, 1,1-dimethylhydrazine, and 1,2-dimethylhydrazine by nonaqueous capillary electrophoresis with amperometric detection / *Electrophoresis*. 2005. Vol. 26. N 17. P 3341 – 3348. DOI: 10.1002/elps.200500188.
20. RF Pat. 122490. Photochemical analyzer / Turusova E. V., Lyshchikov A. N., Nasakin O. E. // I. N. Ulyanov Chuvash State University. — N 2012124461/15; publ. 11/27/2012. Byull. N 33 [in Russian].
21. **Dodin E. I.** Photochemical analysis. — Moscow: Metallurgiya, 1979. — 174 p. [in Russian].
22. **Ul'yanovskii N. V., Kosyakov D. S., Bogolitsyn K. G., et al.** Peculiarities of sample preparation in chromatographic determination of 1,1-dimethylhydrazine and N-nitrosodimethylamine in peaty soils / *Vestn. Mosk. Univ. Ser. 2. Khimiya*. 2015. Vol. 56. N 2. P 78 – 84 [in Russian].
23. **Kenessov B. N., Batyrbekova S. E.** Actual directions in study of ecological consequences of a highly toxic 1,1-dimethylhydrazine-based rocket fuel spills / *Vestn. KazNU. Ser. Khim.* 2012. N 2. P 124 – 131 [in Russian].
24. ISO 11464:2006. Soil quality. Pretreatment of samples for physico-chemical analysis. <https://www.iso.org/standard/37718.html> (accessed November 25, 2019).
25. Recommendations R 52.24.353–2012. Sampling of land surface water and treated wastewater. — Rostov-on-Don: Rosgidromet, FSBI “GKHI”, 2012. — 36 p. [in Russian].