

Хемилюминесцентный метод определения несимметричного диметилгидразина в водных объектах

В. В. Усин¹, В. А. Пашинин^{2}, Н. Ю. Ковалева¹, Е. Г. Раевская¹, А. В. Рощин¹*

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский университет транспорта», Москва, Россия,

*e-mail: pashininmiit@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.07.2019 г.

Аннотация – Для оперативного контроля качества водных сред предложен хемилюминесцентный метод количественного определения несимметричного диметилгидразина (НДМГ) в водных объектах. В основе метода анализа НДМГ лежит определение расхода окислителя на нейтрализацию исследуемого вещества. В качестве окислителя использован перманганат калия, подкисленный концентрированной серной кислотой до pH = 1–2. На первом этапе перманганат калия реагирует с НДМГ, далее количество непрореагировавшего окислителя измеряется в ходе его реакции с люминолом методом хемилюминесценции. По результатам изменения интенсивности излучения света в реакции хемилюминесценции определяется концентрация окислителя в реакционной смеси, что позволяет количественно определить содержание НДМГ в пробе. Концентрацию НДМГ определяют по максимальной интенсивности свечения в системе люминол – подкисленный перманганат калия. Показано, что предлагаемый метод превосходит по точности измерений традиционный фотоколориметрический метод определения НДМГ. При этом хемилюминесцентная реакция позволяет значительно сократить продолжительность снятия показаний и ускорить обработку данных (продолжительность измерений не превышает 2,5 мин), т.е. обеспечить экспресс-анализ НДМГ в растворах в полевых условиях и в мобильных лабораториях.

Ключевые слова: несимметричный диметилгидразин, хемилюминесценция, люминол, перманганат калия, экспресс-анализ.

Chemiluminescence-Based Determination of Unsymmetrical Dimethyl Hydrazine in Aqueous Media

V. V. Usin¹, V. A. Pashinin^{2}, N. Yu. Kovaleva¹, E. G. Raevskaya¹,
and A. V. Roshchin¹*

¹N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

²Federal State Institution of Higher Education “Russian University of Transport” (RUT - MIIT), Moscow, Russia, *e-mail: pashininmiit@yandex.ru

Received July 19, 2019

Abstract – A chemiluminescence mediated procedure for quantitative determination of unsymmetrical dimethyl hydrazine (UDMH) in water bodies is proposed which can be applied for prompt quality control of aqueous media. The UDMH analysis is based on determining an oxidizing agent uptake required for neutralization of the analyzed compound. Potassium permanganate acidified with concentrated sulfuric acid for pH value adjustment up to 1–2 is used as the oxidizing agent. The first step of the procedure involves interaction of potassium permanganate with UDMH followed by chemiluminescence reaction of unreacted oxidant residues with luminol. Measurements of changes in the intensity of light emission in the chemiluminescence reaction are performed for determination of concentration of the oxidizing agent in the reaction mixture, which provides quantitative determination of UDMH content in the sample. The concentration of UDMH is calculated from maximum luminous intensity in the luminol – acidified potassium permanganate system. The proposed method has demonstrated a superior accuracy as compared to the traditional photolorimetric method for determining UDMH. Moreover, the chemiluminescent reaction allows to reduce significantly the duration of the analytical procedure and accelerates the data processing (the average time of measurement does not exceed 2.5 minutes), i.e. provides express-analysis of UDMH in aqueous solutions, in particular, in the field conditions and mobile laboratories.

Keywords: unsymmetrical dimethylhydrazine, chemiluminescence, luminol, potassium permanganate, express-analysis.

ВВЕДЕНИЕ

В связи с увеличением техногенного воздействия на гидросферу задачей государственной важности является обеспечение контроля качества водных ресурсов. Повышение эффективности очистки сточных вод и контроль их качества являются приоритетными направлениями в сохранении водных ресурсов. Так, одно из пяти направлений Национального проекта Российской Федерации «Экология», рассчитанного на период с 2019 по 2024 годы [1], относится к воде, и в его задачи входит повышение качества питьевой воды посредством модернизации систем водоснабжения с использованием перспективных технологий водоподготовки, включая технологии, разработанные организациями оборонно-промышленного комплекса; экологическая реабилитация водных объектов, в том числе сокращение в три раза доли загрязненных сточных вод и другие задачи, связанные с контролем качества воды.

Контроль качества вод – это проверка соответствия показателей качества вод установленным нормам и требованиям [2].

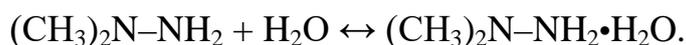
Существует несколько методов оперативного контроля качества воды [3]:

- спектрофотометрические (широкополосная спектрофотометрия – одновременное снятие спектров в ИК-, видимом и УФ-диапазонах);
- хроматографические;
- электрохимические методы (измерение проводимости водных растворов).

Однако необходимость разработки универсальных и высокочувствительных методов анализа, пригодных для непрерывного контроля качества воды, остается весьма актуальной задачей.

В настоящее время загрязнение объектов окружающей среды несимметричным диметилгидразином (НДМГ) и его производными является одной из назревших экологических проблем [4, 5]. НДМГ широко используется в качестве эффективного высокоэнергетического ракетного топлива, в синтезе полимеров и пластмасс и как полупродукт в тонком органическом синтезе медицинских препаратов, регуляторов роста растений, ингибиторов коррозии и др. Производство НДМГ в связи с широкими масштабами его применения является многотоннажным [6].

НДМГ (гептил) является очень токсичным веществом, которое отнесено к 1-му классу опасности. По физиологическому воздействию на организм человека и животных его можно квалифицировать как суперэкоотоксикант [7, 8]. Согласно СанПиН 1.2.2353-08, ориентировочный безопасный уровень воздействия (ОБУВ) НДМГ для воды водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования составляет 0,00006 мг/л [9]. 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 природной среды. По химической природе - это сильный восстановитель, при окислении которого образуется целый ряд веществ, оказывающих негативное воздействие на окружающую среду. НДМГ хорошо растворим в воде, спиртах, аминах, смешивается с нефтепродуктами и многими органическими растворителями. С водой НДМГ образует смеси со значительным выделением тепла, при этом возможно образование дающего аэрозоли малолетучего диметилгидразингидрата [10]. Образующийся гидрат устойчив и не дегидратируется полностью даже при температуре кипения НДМГ (62°C), что затрудняет процессы определения НДМГ в микроколичествах:



При наземном загрязнении гептилом оценка его воздействия затруднена прежде всего из-за низкой чувствительности доступных методов определения НДМГ и продуктов его распада. Например, нижний предел обнаружения НДМГ в почве фотоколориметрическим методом составляет 0,001 мг на 50 мл почвенного экстракта или 0,2 мг/кг сухо-воздушной почвы при ПДК 0,1 мг/кг [11].

В растениях этот предел составляет 0,05 мг/кг сухой массы (при навеске растений 20 г) (ПДК не нормирована) [6], ПДК в воде – 0,02 мг/дм³ [12].

Более чувствительными являются методы инверсионной вольтамперометрии и высокоэффективной жидкостной хроматографии. Однако они требуют длительной пробоподготовки и неприемлемы для применения в полевых условиях.

В настоящей работе предложен метод количественного определения содержания в воде несимметричного диметилгидразина (НДМГ) и его производных с помощью жидкофазной хемилюминесценции для оперативной оценки качества водных ресурсов. Приводится также краткое обсуждение принципов хемилюминесценции, в частности, хемилюминесцентных реакций с участием люминола.

ХЕМИЛЮМИНИСЦЕНЦИЯ: ПРИНЦИПЫ И ПРИМЕНЕНИЕ

Теоретические основы хемилюминесцентного метода анализа

Хемилюминесцентный анализ относится к разновидности люминесцентного метода анализа. Он является одним из наиболее

эффективных, универсальных и высокочувствительных методов определения следовых количеств химических загрязнителей.

Люминесцентный анализ основан на зависимости интенсивности люминесценции (свечения) от концентрации вещества. Эту реакцию можно осуществить за счет: света – фотолюминесценция; рентгеновских лучей – рентгенолюминесценция; радиоактивного излучения – радиолюминесценция и химических реакций – хемилюминесценция.

Хемилюминесценцию (ХЛ) можно определить как образование электромагнитного излучения (ультрафиолетового, видимого или инфракрасного) вследствие химической или биохимической реакции. В процессе химической реакции производится достаточно энергии, чтобы вызвать переход электрона из его основного состояния в возбужденное состояние. При возвращении в основное состояние возбужденная молекула испускает фотон, т.е. происходит ХЛ [13, 14].

Методы анализа, основанные на хемилюминесценции, по сравнению с другими существующими аналитическими методами имеют ряд преимуществ:

- более низкие пределы обнаружения. Нулевой характер измерения (отсутствие сигнала в контрольном опыте) делает хемилюминесцентный анализ очень чувствительным. Фактически пределы обнаружения обычно определяются не чувствительностью детектора, а чистотой реагента;
- быстрое время отклика и широкий динамический диапазон;
- сниженный расход реагентов на выполнение анализа;
- более простая аппаратура, поскольку не требуется внешний источник возбуждения излучения и монохроматор, так как единственным источником излучения является химическая реакция между реагентами;
- меньшее влияние на измерение оказывает фон по сравнению с фотометрическими или люминесцентными методами, где по условиям опыта фон довольно велик.

В аналитической практике основное применение нашли реакции, в которых наиболее интенсивная хемилюминесценция наблюдается при окислении таких органических веществ, как люминол, люцигенин, лофин и неорганическое вещество силосен. В настоящее время для определения большого количества соединений, в том числе азот- и фосфорсодержащих широко применяется люминол (5-амино-2,3-дигидро-1,4-фталазиндион).

Люминол как основной компонент хемилюминесцентной реакции

Изучению реакции окисления люминола было посвящено значительное число научных публикаций, например, обзоры [15–17]. Реакция окисления люминола и его аналогов реализована в жидкофазной хемилюминесценции. Особенно широко люминол применяется для определения азотсодержащих соединений.

Для люминола характерно разнообразие хемилюминесцентных реакций с окислителями. Он доступен как реагент, а аппаратура для исследований относительно проста. Недостатки использования люминола связаны со

сложным характером процессов окисления, нестационарностью кинетики хемилюминесценции, необходимостью создания щелочной среды.

С участием люминола наиболее яркая хемилюминесценция наблюдается при наличии трех групп реагентов: I – щелочного раствора гидразида; II – окислителя; III – катализаторов, увеличивающих «световой выход» благодаря повышению скорости основной реакции.

Для многих реакций не установлены конечные продукты окисления люминола. Не выяснен до конца механизм образования эмиттера света в случае ряда двухэлектронных окислителей. Мало изучен механизм реакций, связанных с каталитическим окислением люминола. Известно, что хорошо очищенные растворы люминола и пероксида водорода в щелочной среде почти не дают свечения при смешивании, в то время как введение следов меди (или кобальта) вызывает яркую вспышку света. Мало изучен состав, а также строение комплексов металлов с люминолом и роль этих комплексов в хемилюминесценции.

Люминол существует в виде двух изомеров – «белого» (I) и «желтого» (II) (рис. 1):

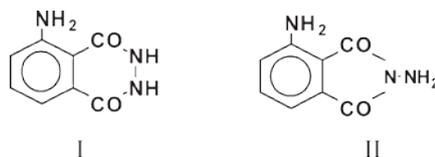


Рис. 1. Изомеры люминола. (I) белый изомер – активная форма, (II) желтый изомер – неактивная форма.

Реакционная способность замещенных фталгидразидов зависит от pH среды, так как в силу протолитической диссоциации молекулы могут находиться в нескольких ионных формах. У люминола четыре ионные формы (рис. 2):



Рис. 2. Ионные формы люминола. а) катион с протонированной аминогруппой, б) нейтральная форма, в) моноанион, г) дианион.

Авторы работы [18] считают, что к хемилюминесценции способна дианионная форма (рис. 2, г).

Возможные механизмы хемилюминесцентных реакций с люминолом

В 1928 году Альбрехт впервые описал хемилюминесценцию люминола при реакции его окисления пероксидом водорода в щелочной среде [19]. Яркость свечения усиливалась в присутствии катализаторов – солей металлов (меди, кобальта, железа, марганца) [20].

По Альбрехту процесс хемилюминесценции люминола обусловлен следующими тремя последовательно протекающими реакциями, которые представлены на рисунке 3. Из рисунка видно, что в ходе этих реакций молекула люминола претерпевает ряд превращений, в конечном результате приводящих к накоплению энергии. Эта избыточная энергия возбуждает продукты реакции, дезактивация которых происходит с излучением.

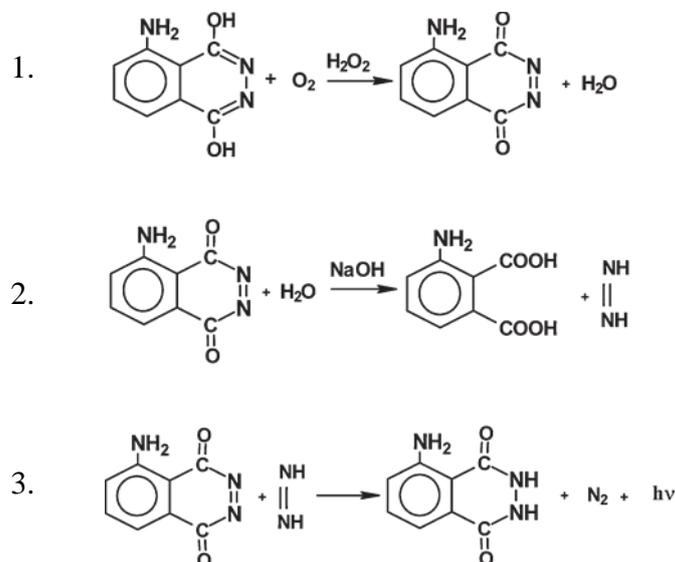
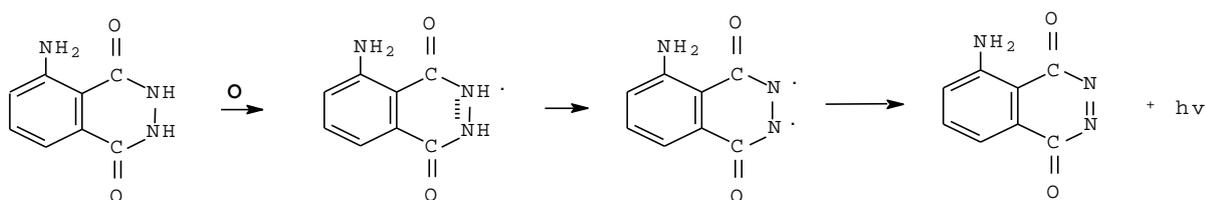


Рис. 3. Реакции окисления люминола пероксидом водорода по Альбрехту.

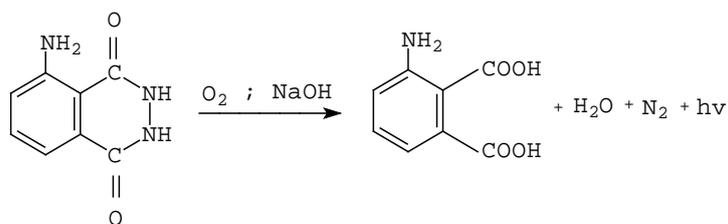
По мнению авторов работ [21, 22], возможно образование соединения люминола с пероксидом водорода состава $L : H_2O_2 = 1 : 4$. Это соединение, по их мнению, само является эмиттером света, либо является исходным веществом для образования молекулы, активной в отношении хемилюминесценции.

Предполагается, что при окислении люминола пероксидом водорода свечение люминола возникает в результате рекомбинации радикалов [23]:



Эрдей [24] предположил, что процесс хемилюминесценции люминола начинается с его окисления до красного хинона. Его мезомер – бирадикал – в щелочной среде реагирует со свободным радикалом перекиси водорода и дает перекись люминола. Последняя форма крайне неустойчива и разлагается с излучением светового кванта.

Уайт [25, 26] считает, что превращение люминола в щелочной среде в присутствии кислорода происходит по уравнению:



Ответственным за свечение, по его мнению, является аминофталат-ион. Находясь в возбужденном состоянии, он превращается в аминофталевый ангидрид, излучая свет. При этом имеет место триплет-синглетный переход. Образование азосоединения и циклического интермедиата, по мнению Уайта, маловероятно, так как первый из них не хемилюминесцирует при окислении, а второй – экспериментально не обнаружен. Авторы работы [27] также приходят к выводу, что люминофором может быть аминофталат, поскольку все флуоресцентные спектры при различных значениях рН практически идентичны и содержат максимумы при длине волны около 425 нм.

Применение реакции окисления люминола для определения различных веществ

Реакцию окисления люминола широко применяют для определения микроколичеств самых различных веществ. Например, окислителей (H_2O_2 , I_2 , ClO^- и др.), микроколичеств ионов металлов кобальта, меди, железа, циркония, титана, тяжелых металлов и других с пределом обнаружения 10^{-9} – 10^{-8} г/мл. Ионы металлов по-разному влияют на свечение. Ионы меди, кобальта и др. усиливают свечение в системе люминол – H_2O_2 , ионы циркония, титана и другие – гасят свечение [28]. Метод определения ионов алюминия, основанный на тушении свечения, приводится в статье [27].

С помощью реакции с люминолом определяют неметаллы и органические вещества с пределом обнаружения 10^{-9} – 10^{-4} г/мл, например, неорганические и органические сульфиды, 8-гидроксихинолин, аминокислоты, аминофенолы и др. [28].

Ингибиторное действие на хемилюминесценцию люминола в водных растворах используется для определения анилина (с чувствительностью 0,1 мкг/мл), ацетальдегида (100 мкг/мл) по тушению свечения при окислении люминола гипохлоритом. По тушению свечения в системе люминол – аммиакат меди – пероксид водорода предложено определять фенол (20 мкг/мл), пирокатехин, резорцин, гидрохинон, пирогаллол, флороглюцин; для всех реакций чувствительность составляет около 3 мкг/мл. В качестве измеряемого свойства системы выбрана максимальная интенсивность свечения, определяемая фотоэлектрическим методом [29].

Хемилюминесцентным методом в неводных растворах предложено определять ингибиторы свободно-радикальных реакций окисления углеводов с чувствительностью 0,5 М, таких как α -нафтол, β -нафтол, неозон А, тетраизопропилфенолфталейн, дифениламин, фенол [29].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовались следующие реактивы:

- калий марганцевокислый, ч.д.а. по ГОСТ 20490-75 (ООО Новосибирский завод медицинских препаратов, Россия);
- люминол, CAS 521-31-3, артикул A513000 (фирма Ареолаб, Россия);
- несимметричный диметилгидразин в соответствии с ГОСТ Р ИСО 15859-7-201, Россия.

Методика количественного определения содержания НДМГ в водных объектах основана на последовательно протекающих процессах, связанных сначала с расходом окислителя, взаимодействующего с НДМГ и продуктами его трансформации, а затем с определением остаточного окислителя по хемилюминесцентной реакции с люминолом.

Методика приготовления растворов НДМГ и окислителя

В ходе исследования применялись свежеприготовленные водные растворы НДМГ в бидистилляте, приготовленные последовательным разбавлением; 0,1, 0,08, 0,06, 0,04, 0,02, 0,01 мг/л. По 0,5 см³ каждой пробы переносили в пробирки. Отбор пробы и дозировка осуществлялись при помощи поршневого дозатора со сменными насадками.

В качестве окислителя в системе был применен водный раствор перманганата калия. Непосредственно перед исследованиями исходный раствор KMnO_4 разбавляли до концентрации $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Затем водный раствор окислителя, предварительно подкисленный с помощью 0,5 М раствора серной кислоты до $\text{pH} = 2$, с помощью пипетки или шприца-дозатора в объеме 0,5 см³ переносили в пробирки с НДМГ. После смешивания растворы выдерживали в течение 2 мин, поскольку периода времени менее 2 мин недостаточно для полного завершения химической реакции. Далее измеряли максимальную интенсивность свечения калибровочных растворов и по известным концентрациям строили калибровочный график [30].

Определение интенсивности свечения

Определение интенсивности свечения проводилось на опытном образце портативного анализатора жидких проб (ОСЕ-2, ООО «Гидролит», Россия). Для определения интенсивности свечения в реакционную кювету, изготовленную из кварцевого стекла и промытую этиловым спиртом, помещали 0,2 мл люминола. Кювету устанавливали в аналитический узел анализатора жидких проб ОСЕ-2, в пробку-дозатор помещали 0,1 мл раствора окислителя, предварительно подкисленного концентрированной серной кислотой до $\text{pH} = 1-2$, и 0,1 мл водного раствора НДМГ. Через 120 с после смешения растворов в пробке-дозаторе производился сброс капли в кювету и снимались данные об интенсивности свечения с интервалом 5 с за период свечения от 0 до 30 с.

Интенсивность свечения значительно изменяется в течение первых 10 с после введения окислителя в реакционную смесь, что позволяет технически ограничить продолжительность снятия показаний.

Отсутствие хемилюминесценции в реакции окисления люминола свидетельствует о полном расходе окислителя.

Технические характеристики прибора анализатора жидких проб ОСЕ-2:

- Диапазон измеряемых концентраций растворов веществ в пресной воде, $1,00 \cdot 10^{-9} - 9,99 \cdot 10^2$ мг/л
- Погрешность измерения концентрации не более 5%
- Дрейф параметров прибора 0,01 за 1 ч работы
- Продолжительность одного анализа 10 – 250 с
- Дискретность измерений 0,01 с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

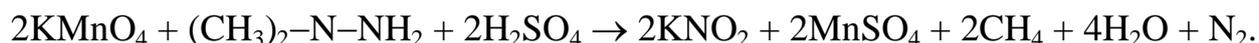
Суть предложенного метода количественного определения НДМГ заключается в том, что НДМГ и его производные, являющиеся восстановителями, взаимодействуют в водных растворах с перманганатом калия, который является одним из сильных окислителей. При этом окислительно-восстановительный потенциал перманганата калия существенно увеличивается с увеличением концентрации H^+ ионов (табл. 1).

Таблица 1. Окислительно-восстановительные потенциалы $KMnO_4$ [31]

Система	$E_0, В$
$MnO_4^{4-} + 2H_2O + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$	0,60
$MnO_4^{4-} + 8H^+ + 5e^- \rightarrow 2Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51

В связи с этим авторами предложено предварительное подкисление раствора $KMnO_4$ серной кислотой до $pH = 1-2$ для увеличения скорости и полноты протекания реакции нейтрализации НДМГ перманганатом калия.

При этом процесс распада НДМГ при взаимодействии с подкисленным раствором $KMnO_4$ происходит с образованием экологически безопасных продуктов, вероятно, по следующей схеме:



Приведенная схема косвенно подтверждается результатами исследований, приведенных в работе [32]. Авторами показано, что детоксикация водных растворов НДМГ с концентрацией 1 мг/дм^3 (т.е. при 50-кратном превышении ПДК) перманганатом калия в комбинации с пероксидом водорода происходит без накопления токсичных продуктов трансформации НДМГ, таких как диметиламиноацетонитрил, нитрозодиметиламин и др. или неидентифицированных продуктов. Также известен способ очистки водных растворов от 1,1-диметилгидразина путем его каталитического окисления пероксидом водорода [33].

В основе предложенного авторами метода обнаружения НДМГ лежит факт расходования окислителя на нейтрализацию исследуемого вещества, в результате которого по изменению концентрации перманганата калия в реакционной смеси, а, следовательно, и интенсивности излучения света количественно определяется содержание НДМГ в пробе. Концентрацию НДМГ определяют по максимальной интенсивности свечения в системе люминол – подкисленный перманганат калия.

При обработке результатов измерений используется ряд характеристик кинетической кривой, представленной на рисунке 4.

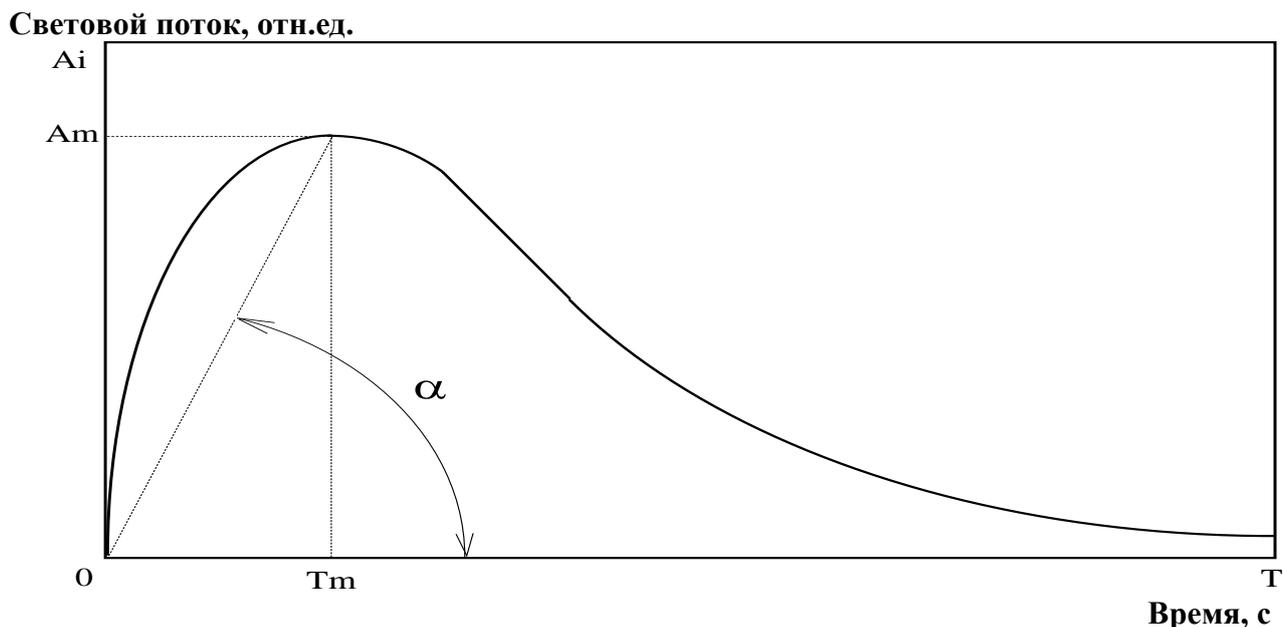


Рис. 4. Кинетическая кривая светового сигнала хемилюминесценции.

Концентрацию исследуемого вещества определяют по максимальной интенсивности светового потока A_m с использованием калибровочных графиков. Величину A_m – максимальное значение светового потока за период измерения (в условных единицах) определяют по формуле

$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{A_m}{T_m},$$

где T_m – время появления максимального значения; $\operatorname{tg}\alpha$ – тангенс угла α (рис. 4). Величины T_m и $\operatorname{tg}\alpha$ отражают специфичность хемилюминесцентной реакции в опыте по конкретной методике и могут быть использованы для повышения достоверности получаемых результатов.

На рисунке 5 представлены результаты исследований, сравнивающие два метода определения НДМГ – хемилюминесцентный и фотоколориметрический. Как видно из рисунка, в данном случае точность измерений предложенным методом жидкофазной хемилюминесценции не уступает точности измерений фотоколориметрическим методом. При этом метод на основе ХЛ демонстрирует более низкие пределы обнаружения, а использование хемилюминесцентной реакции позволяет значительно снизить продолжительность снятия показаний и ускорить обработку данных, т.е. обеспечить экспресс-анализ определения массовой концентрации НДМГ в полевых условиях и в мобильных лабораториях.

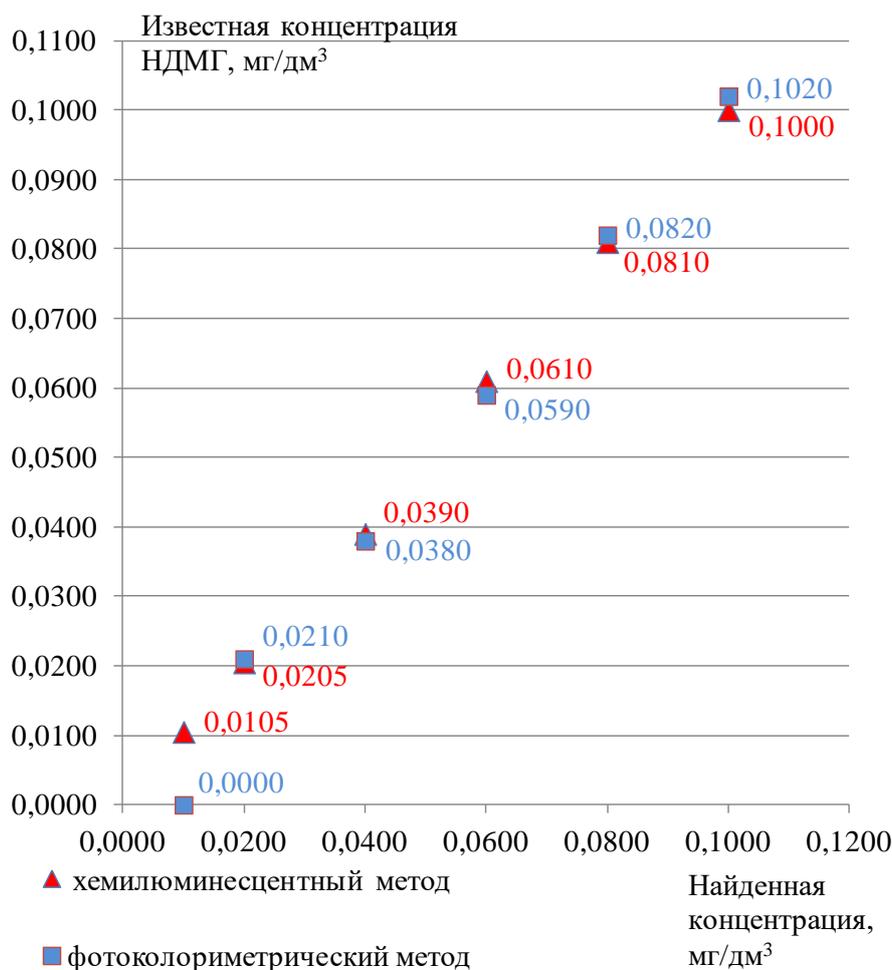


Рис. 5. Сопоставление результатов определения содержания НДМГ хемилюминесцентным и фотоколориметрическим методами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены основные принципы метода хемилюминесценции, имеющего существенные преимущества перед другими методами обнаружения и анализа малых количеств химических веществ, причем особое внимание уделено реакциям хемилюминесценции с участием люминола.

Предложен метод количественного определения НДМГ в растворах методом хемилюминесценции. Для этого разработан состав на базе люминола и окислителя – KMnO_4 , предварительно подкисленного концентрированной серной кислотой до $\text{pH} = 1-2$. Применение этой системы позволило увеличить скорость и полноту реакции нейтрализации НДМГ.

Показано, что точность измерений НДМГ предложенным методом жидкофазной хемилюминесценции не уступает точности измерений фотоколориметрическим методом. При этом метод на основе ХЛ демонстрирует более низкие пределы обнаружения НДМГ и может применяться в полевых условиях.

Предложенная авторами хемилюминесцентная реакция позволяет значительно сократить продолжительность снятия показаний и ускорить обработку данных, т.е. обеспечить экспресс-анализ, поскольку интенсивность

свечения технически значимо изменяется в течение первых 10 с после введения окислителя в реакционную смесь. Общее время проведения анализа при этом составляет не более 2,5 мин. Таким образом, разработан простой и удобный способ экспресс-анализа НДМГ в растворах методом хемилюминесценции, который может быть легко осуществлен в полевых условиях и в мобильных лабораториях, в том числе для применений, связанных с контролем качества сточных вод.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований ИХФ РАН № 46.15 госзадания № 0082-2014-0005 (номер государственной регистрации ЦИТИС: АААА-А17-117091220076-4).

ACKNOWLEDGEMENT

This work was performed as part of the Basic Research Program No. 46.15 of the Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, in accordance with Government Task No. 0082-2014-0005, Government Registration No. АААА-А17-117091220076-4.

Список литературы:

1. Паспорт Национального проекта «Экология».
http://www.mnr.gov.ru/activity/directions/natsionalnyy_proekt_ekologiya/ (дата обращения: 11.12.2019).
2. ГОСТ 27065-86. Качество вод. Термины и определения. М: ИПК Изд. стандартов, 2003 (переиздание).
3. Методы и средства обеспечения химической безопасности. Под ред. А.В. Рощина. М.: Буки Веди, 2016. 356 с.
4. *Мальшева А.Г., Сотников Е.Е., Московкин А.С.* // Гигиена и санитария. 2003. № 5. С. 74.
5. *Мессинева Е.М., Фетисов А.Г., Мануйлова Н.Б.* // Экология и промышленность России. 2018. Т. 22. № 8. С. 55. DOI: <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2018-8-55-59>.
6. Вредные химические вещества. Азотсодержащие органические соединения. Справочник. Под ред. В.А. Филова и Б.А. Курляндского. Л.: Химия, 1992. С. 245.
7. *Иванова Л.А.* // Россия молодая: передовые технологии – в промышленность! 2015. № 3. С. 153.
8. *Бугаев П.А., Антушевич А.Е., Рейнюк В.Л. и др.* // Современные проблемы науки и образования. 2017. № 4. С. 31.
9. СанПиН 1.2.2353-08. Канцерогенные факторы и основные требования к профилактике канцерогенной опасности. М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2011 (с изменениями 2015 г.).
10. *Тулупов П.Е. и др.* Химические превращения диметилгидразина в атмосфере воздуха и идентификация их продуктов. В кн.: Загрязнение атмосферы и почвы. М.: Гидрометеиздат, 1991. С. 87.
11. ГН 2.1.7.2735-10. Предельно допустимая концентрация (ПДК) 1,1-диметилгидразина (гептила) в почве. М.: Роспотребнадзор, 2010.
12. ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. М.: 2003.
13. *Mestre Y.F., Zamora L.L., Calatayud J.M.* // Luminescence. 2001. V. 16. No. 3. P. 213. DOI: 10.1002/bio.608.

14. *Robards K., Worsfold P.J.* // *Anal. Chim. Acta.* 1992. V. 266. No. 2. P. 147. DOI: [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(92\)85040-D](https://doi.org/10.1016/0003-2670(92)85040-D).
15. *Dodeigne C., Thunus L., Lejeune R.* // *Talanta.* 2000. V. 51. No. 3. P. 415. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(99\)00294-5](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(99)00294-5).
16. *Marquette C.A., Blum L.C.* // *Anal. Bioanal. Chem.* 2006. V. 385. P. 546. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00216-006-0439-9>.
17. *Roswell D.F., White E.H.* // *Methods in Enzymology.* 1978. V. 57. P. 409. DOI: [https://doi.org/10.1016/0076-6879\(78\)57038-9](https://doi.org/10.1016/0076-6879(78)57038-9).
18. *Головина А.П., Левшин Л.В.* Химический люминесцентный анализ неорганических веществ. М.: Химия, 1978. С. 248.
19. *Albrecht H.O.* Ueber die Chemiluminescenz des Aminophthal saure hydrazide // *Z. Physik. Chem.* 1928. V. 136. P. 321.
20. *Harris L., Parker A.S.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1935. V. 57. No. 10. P. 1939. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01313a056>.
21. *Zellner C.N., Dougherty G.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1937. V. 59. No. 12. P. 2580. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01291a031>.
22. *Bernanose A.* La chimiluminescence des hydrazides. Mecanisme du phenomene // *Bull. Soc. France.* 1951. V. 18. P. 329.
23. *Bremer T.* Le mecanisme de la chemiluminescence en solution // *Bull. Soc. Chim. Belges.* 1953. V. 62. P. 569.
24. *Erdey L., Buzas I.* // *Anal. Chim. Acta.* 1960. V. 22. P. 524. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)88331-2](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)88331-2).
25. *White E.H., Bursley M.M.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1964. V. 86. No. 5. P. 941. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01059a051>.
26. *White E., Zafiriou O., Kagi H.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1964. V. 86. No. 5. P. 940. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01059a050>.
27. *Pan J., Huang Y., Shu W., Cao J.* // *Talanta.* 2007. V. 71. No. 5. P. 1861. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2006.08.030>.
28. *Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В.* Аналитическая химия. М.: Химия. 1990. Кн. 1. 480 с.
29. *Виноградов А.П.* Современные методы анализа: Методы исследования химического состава и строения вещества. В сборнике: К 70-летию академика А.П. Виноградова. М.: Наука, 1965. 335 с.
30. Патент 2090863С1 РФ, 1997.
31. *Лебедева М.И.* Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. Тамбов: Издательство ТГТУ, 2005. С. 67.
32. *Buryak A.K., Serdyuk T.M., Ul'yanov A.V.* // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering,* 2011. V. 45. No. 4. P. 550. DOI: 10.1134/S0040579510051057.
33. *Пестунова О.П., Елизарова Г.Л., Пармон В.Н.* // *Журнал прикладной химии.* 1999. Т. 72. № 7. С.1147.

References:

1. Passport of National Project "Ecology" [in Russian]. http://www.mnr.gov.ru/activity/directions/natsionalnyy_proekt_ekologiya/ (accessed: 11.12.2019).
2. GOST [State Standard]. Water Quality. Terms and Definitions. М: ИПК Изд. standartov, 2003 (Revised edition) [in Russian].
3. Methods and means of ensuring chemical safety. Ed. By A.V. Roshchin. М.: Buki Vedi, 2016. 356 p. [in Russian].
4. *Malysheva A.G., Sotnikov E.E., Moskovkin A.S.* // *Gigiena i sanitariya [Hygiene and sanitation].* 2003. No. 5. P. 74 [in Russian].

5. *Messineva E.M., Fetisov A.G., Manuilova N.B.* // *Ekologiya i promyshlennost' Rossii* [Ecology and Industry of Russia]. 2018. V. 22. No. 8. P. 55 [in Russian]. DOI: <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2018-8-55-59>.
6. Hazardous chemicals. Nitrogen-containing organic compounds. Handbook. Ed. by V.A. Filov and B.A. Kurlyandskiy. L.: Khimiya, 1992. P. 245 [in Russian].
7. *Ivanova L.A.* // *Rossiya molodaya: peredovyye tekhnologii – v promeshlennost'* [Young Russia: advanced technologies into industry]. 2015. No. 3. P. 153 [in Russian].
8. *Bugaev P.A., Antushevich A.E., Reinyuk V.L. et al.* // *Sovremennyye problem nauki i obrazovaniya* [Modern problems of science and education]. 2017. No. 4. P. 31 [in Russian].
9. Sanitary Regulations and Norms 1.2.2353-08. Carcinogenic factors and basic requirements for prevention of carcinogenic hazards. M.: Fed. tsentr gig. epidem. Rospotrebnadzora, 2011 (amended in 2015) [in Russian].
10. *Tulupov P.E. et al.* Chemical transformations of dimethylhydrazine in air and identification of the products. In: *Air and soil pollution*. M.: Gidrometeoizdat, 1991. P. 87 [in Russian].
11. Hygienic Standard 2.1.7.2735-10. Maximum permissible concentration (MPC) of 1,1-dimethylhydrazine (heptyl) in soil. M.: Rospotrebnadzor, 2010 [in Russian].
12. Hygienic Standard 2.1.5.1315-03. Maximum permissible concentrations (MPCs) of chemicals in water of water bodies for domestic and drinking water and cultural and domestic water use M.: 2003[in Russian].
13. *Mestre Y.F., Zamora L.L., Calatayud J.M.* // *Luminescence*. 2001. V. 16. No. 3. P. 213. DOI: [10.1002/bio.608](https://doi.org/10.1002/bio.608).
14. *Robards K., Worsfold P.J.* // *Anal. Chim. Acta*. 1992. V. 266. No. 2. P. 147. DOI: [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(92\)85040-D](https://doi.org/10.1016/0003-2670(92)85040-D).
15. *Dodeigne C., Thunus L., Lejeune R* // *Talanta*. 2000. V. 51. No. 3. P. 415. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(99\)00294-5](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(99)00294-5).
16. *Marquette C.A., Blum L.C.* // *Anal. Bioanal. Chem*. 2006. V. 385. P. 546. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00216-006-0439-9>.
17. *Roswell D.F., White E.H.* // *Methods in Enzymology*. 1978. V. 57. P. 409. DOI: [https://doi.org/10.1016/0076-6879\(78\)57038-9](https://doi.org/10.1016/0076-6879(78)57038-9).
18. *Golovina A.P., Levshin L.V.* Chemical luminescent analysis of inorganic substances. M.: Khimiya, 1978. P. 248 [in Russian].
19. *Albrecht H.O.* Ueber die Chemiluminescenz des Aminophthal saure hydrazide // *Z. Physik. Chem*. 1928. V. 136. P. 321.
20. *Harris L., Parker A.S.* // *J. Am. Chem. Soc*. 1935. V. 57. No. 10. P. 1939. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01313a056>.
21. *Zellner C.N., Dougherty G.* // *J. Am. Chem. Soc*. 1937. V. 59. No. 12. P. 2580. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01291a031>.
22. *Bernanose A.* La chimiluminescence des hydrazides. Mecanisme du phenomene // *Bull. Soc. France*. 1951. V. 18. P. 329.
23. *Bremer T.* Le mecanisme de la chemiluminescence en solution // *Bull. Soc. Chim. Belges*. 1953. V. 62. P. 569.
24. *Erdey L., Buzas I.* // *Anal. Chim. Acta*. 1960. V. 22. P. 524. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)88331-2](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)88331-2).
25. *White E.H., Bursley M.M.* // *J. Am. Chem. Soc*. 1964. V. 86. No. 5. P. 941. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01059a051>.
26. *White E., Zafiriou O., Kagi H.* // *J. Am. Chem. Soc*. 1964. V. 86. No. 5. P. 940. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01059a050>.
27. *Pan J., Huang Y., Shu W., Cao J.* // *Talanta*. 2007. V. 71. No. 5. P. 1861. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2006.08.030>.
28. *Pilipenko A.T., Pyatnitskiy I.V.* Analytical chemistry. M.: Khimiya. 1990. Part 1. 480 p. [in Russian].
29. *Vinogradov A.P.* Modern methods of analysis: Methods for studying chemical composition and

- structure of substances. In: To the 70th anniversary of acad. A.P. Vinogradov. M.: Nauka, 1965. 335 p. [in Russian].
30. Patent 2090863C1 Russian Federation, 1997.
31. *Lebedeva M.I.* Analytical chemistry and physicochemical methods of analysis. Tambov: Izd. TGTU, 2005. P. 67 [in Russian].
32. *Buryak A.K., Serdyuk T.M., Ul'yanov A.V.* // Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2011. V. 45. No. 4. P. 550. DOI: 10.1134/S0040579510051057.
33. *Pestunova O.P., Elizarova G.L., Parmon V.N.* // Zhurnal prikladnoi khimii [Journal of Applied Chemistry]. 1999. V. 72. No. 7. P.1147 [in Russian].