Индикация и идентификация опасных веществ

УДК 504.054; 623.459.4 DOI: 10.25514/CHS.2019.1.15017

ЭКСПРЕСС-ОБНАРУЖЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА ПОВЕРХНОСТИ ОБОРУДОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИ ОПАСНЫХ ОБЪЕКТОВ

В. В. Усин[1]*, В. А. Пашинин[2], А. М. Скрыльников[1], Е.О. Панин[1], А. В. Рощин[1]

[1]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия, *e-mail: usin@chph.ras.ru
[2]Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский университет транспорта», Москва, Россия

Поступила в редакцию 20.03.2019 г.

Аннотация – Рассмотрены и оценены аналитические системы, пригодные для создания комплекта средств экспресс-обнаружения методом колориметрии загрязненности поверхностей оборудования химически опасных промышленных объектов гидразином (его производными), азотной кислотой и оксидами азота. В качестве элементов для индикаторных составов экспресс-обнаружения гидразина и его производных выбраны водные растворы хлорида, нитрата или сульфата кобальта(II), а для экспресс-обнаружения азотной кислоты и оксидов азота – подкисленные водные растворы иодида калия с добавкой крахмала. Предложено техническое решение реализации комплекта в форме аэрозольной упаковки многоразового использования. Основные преимущества комплекта – высокая чувствительность и специфичность к определяемым веществам, время обнаружения – не более 2 мин, сохранение индикационного эффекта – не менее 5 мин, простота в использовании (не требуется специальная подготовка) и др. Комплект рекомендуется применять для быстрой индикации загрязненности поверхности указанными токсикантами с целью определения наличия микротечей в деталях оборудования и остаточной загрязненности различных его поверхностей.

Ключевые слова: химически опасный объект, загрязненность поверхности оборудования, гидразин и его производные, азотная кислота, оксиды азота, методы индикации, средства индикации, экспресс-обнаружение, аэрозоль, комплект средств химического контроля.

EXPRESS DETECTION OF CHEMICAL SUBSTANCES ON THE SURFACE OF EQUIPMENT OF CHEMICALLY HAZARDOUS OBJECTS

V. V. Usin[1]*, V. A. Pashinin[2], A. M. Skryl'nikov[1], E. O. Panin[1], and A. V. Roshchin[1]

[1]Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, *e-mail: usin@chph.ras.ru
[2]Federal State Institution of Higher Education "Russian University of Transport" (RUT - MIIT)", Moscow, Russia

Received March 29, 2019

Abstract – Analytical systems suitable for creating a tool set for rapid colorimetric detection of surface contamination of the equipment of chemically hazardous production facilities with hydrazine (its derivatives), nitric acid, and nitrogen oxides, are considered and evaluated. An indication system for rapid detection of hydrazine and its derivatives is based on aqueous solutions of cobalt(II) chloride, nitrate or sulfate, while elements for indication system

for rapid detection of nitric acid and nitrogen oxides are acidified aqueous solutions of potassium iodide with starch addition. A technical solution for implementation of express detection tool kit in the form of reusable aerosol packaging is proposed. The main advantages of the kit are high sensitivity and specificity for detectable substances, short detection time (not exceeding 2 minutes), duration of indication effect (at least 5 minutes), ease of use (no special qualification is required), etc. The tool kit can be applied for determining the presence of micro leakages in technical equipment parts and equipment surface residual contamination with the hazardous chemical compounds.

Keywords: chemically hazardous object, contamination of equipment surface, hydrazine and its derivatives, nitric acid, nitrogen oxides, methods of indication, means of indication, rapid detection, aerosol, chemical control tool set.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время уделяется пристальное внимание проблеме мониторинга экологической обстановки на территории химически опасных объектов (ХОО) [1]. Решение этой проблемы предполагает организацию надежной системы технических средств химического контроля токсичных химических веществ, аварийный выброс или утечка которых может стать причиной массовых поражений как сотрудников ХОО, так и населения, проживающего вблизи этих объектов, а также негативно влиять на состояние окружающей среды [2, 3].

Изучение условий труда на ХОО показало, что в воздухе закрытых хранилищ, насосных станций ХОО в период их работы концентрации паров токсичных веществ в 10-100 раз могут превышать предельно допустимые концентрации, оказывая негативное влияние на здоровье персонала [4, 5].

Анализ состояния системы химического контроля ХОО позволяет утверждать, что в некоторых случаях она не может эффективно в полном объеме решать возлагаемые на нее задачи из-за отсутствия средств химического контроля необходимого качества и количества.

В связи с этим актуальной задачей является разработка и создание простейших средств химического контроля, обеспечивающих проведение экспресс-обнаружения загрязненности поверхностей рабочего оборудования ХОО токсикантами, представляющими наибольшую опасность при производстве, хранении и эксплуатации [6]. Кроме того, наличие предлагаемых средств химического контроля позволило бы снизить нагрузку на химические лаборатории за счет предварительной оценки степени опасности объектов, подвергшихся заражению, обеспечить большую самостоятельность действий служб ХОО и, в целом, повысить эффективность функционирования технических средств химического контроля.

Проведение мероприятий химического контроля на территории ХОО - это комплексная задача, которую можно решать в полном объеме и в максимально короткие сроки при наличии набора технических средств индикации, объединенных в комплекты. Одним из направлений создания такого комплекта может служить разработка простых и надежных средств, в основе индикации которых заложены химические реакции, обладающие высокой чувствительностью, достаточной избирательностью и специфичностью, а также простотой технической реализации. Наряду с широкими аналитическими возможностями такие комплекты должны обладать малыми массо-габаритными показателями и высокими эксплуатационными

характеристиками. Ранее авторами было показано, что наиболее подходящей формой реализации комплекта экспресс-обнаружения токсикантов на поверхности технического оборудования ХОО является аэрозольная упаковка [7–9].

В данной статье рассмотрены отвечающие всем необходимым требованиям средства индикации на поверхности технического оборудования ХОО таких опасных токсикантов, как гидразин и его производные, азотная кислота и оксид азота, реализованные в виде комплекта для экспресс-анализа в аэрозольной упаковке.

ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАЗРАБОТКИ СОСТАВОВ ДЛЯ ИНДИКАЦИИ ТОКСИКАНТОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ОБОРУДОВАНИЯ ХОО

Варианты колориметрии, применяемые для индикации объектов исследования

В данном исследовании объектами индикации являлись гидразин и его производные [монометилгидразин и 1,1-диметилгидразин (несимметричный диметилгидразин)], азотная кислота и оксиды азота.

Комплексная оценка известных в настоящее время методов анализа свидетельствует о том, что одним из наиболее приемлемых методов для разработки простейших средств индикации для поставленной в исследовании цели является ***колориметрический*** метод, основанный на реакциях анализируемого соединения, сопровождающихся цветовыми эффектами. Отличительными свойствами этого вида анализа являются высокая чувствительность, специфичность и быстрота обнаружения (экспрессность). Для экспрессного получения аналитического сигнала необходимо использовать химические реакции, характеризующиеся низкой энергией активации и протекающие с образованием интенсивно окрашенных продуктов.

Для разработки простейших средств индикации, основанных на колориметрическом методе анализа, в настоящее время используется ряд направлений:

Изменение агрегатного состояния красителей. Явление изменения спектральных характеристик красителя при растворении (изменение агрегатного состояния красителя) используется при создании индикаторных порошков на капельно-жидкие токсичные химические вещества [10, 11]. На этом же принципе создана индикаторная бумага на основные капельно-жидкие токсичные химические вещества. У этого подхода не высоки быстродействие, чувствительность и специфичность простейших средств индикации в связи с необходимостью процесса растворения, а также возможностью получения сходных результатов от воздействия различных растворителей.

Использование индикаторных реакций на основе химического взаимодействия со специально выбранными реагентами (индикаторами).

На этом принципе создан ряд простейших средств анализа на гидразины (индикаторные трубки, индикаторные ленты ленточных газосигнализаторов).

Такой подход требует больших энергетических затрат в связи с необходимостью преодоления энергетического барьера. Простейшие средства индикации, разработанные на таком принципе, имеют высокую чувствительность, удовлетворительное быстродействие, однако сильная зависимость работоспособности от температуры значительно снижает их возможности.

Использование метода комплексометрии.

Образование или разрушение окрашенных комплексов под воздействием токсичных химических веществ является традиционным подходом в создании простейших средств индикации. На этом принципе созданы индикаторные бумаги. Направлением совершенствования комплексометрического подхода к разработке простейших средств индикации является поиск красителей с высокими значениями молярного коэффициента поглощения, а также образование сложных (многоядерных или многокомпонентных) комплексов. Для решения этих задач может быть рекомендовано использование адсорбционных и металл-хелатных индикаторов [12].

Метод pH-метрии.

Эффективным направлением создания простейших средств анализа на ряд токсичных химических веществ (например, азотной кислоты) является использование pH-индикаторов – реагентов с высокими значениями молярных коэффициентов поглощения. Такое направление характеризуется высокими показателями чувствительности обнаружения и высоким быстродействием. На основе pH-метрии создана индикаторная пленка.

Использование методов сольвато- и галохромии.

Одним из перспективных направлений разработки простейших средств ХК является использование гало- и сольватохромных индикаторов [13, 14]. Эти группы колориметрических индикаторов имеют различную природу изменения их спектральных характеристик от воздействия внешних факторов. Галохромные индикаторы изменяют спектральные характеристики от воздействия сильных кислот, а сольватохромные индикаторы - от полярности среды. Однако необходимо отметить, что индикаторы последней группы также изменяют свои спектральные характеристики и от воздействия кислот и оснований. Достоинством как гало-, так и сольватохромных индикаторов являются высокие значения молярных коэффициентов поглощения этих соединений, а также быстрый переход окраски, определяющийся только скоростью растворения индикаторов в токсичных химических веществах. Кроме того, колориметрические эффекты сольватохромных индикаторов не связаны с химическими превращениями компонентов, которые требуют больших энергетических затрат.

Химические методы индикации гидразина и его производных

Рассмотрим химические реакции, используемые в средствах индикации гидразинов (индикаторные бумаги, индикаторные трубки, индикаторные пленки, индикаторные ленты ленточных газосигнализаторов).

Гидразины определяют по восстановительным свойствам и по реакции конденсации с альдегидами [15–17].

Использование восстановительных свойств гидразинов

В электрохимических датчиках на основе оксида серебра используется реакция образования металлического серебра:

$$6\ Ag_2O + 6\ H_2N\text{-}NH\text{-}CH_3 \rightarrow 12\ Ag + 3\ CH_3\text{-}HN\text{-}N{=}N\text{-}NH\text{-}CH_3 + 6\ H_2O.$$

В индикаторных пленках для обнаружения микротечей гидразинов используется терефталевая подложка, на которую нанесен слой хлорида меди(II). В результате реакции выделяется медь красного цвета:

$$2\ CuCl_2 + 2\ H_2N\text{-}NH\text{-}CH_3 \rightarrow 2\ Cu + CH_3\text{-}HN\text{-}N{=}N\text{-}NH\text{-}CH_3 + 4\ HCl.$$

Чувствительность пленки составляет 0,01 мг.

В газосигнализаторах используется лента на основе селенистой кислоты. В результате реакции восстановления образуется элементарный селен красного цвета:

$$H_2SeO_3 + 2\ H_2N\text{-}NH\text{-}CH_3 \rightarrow Se + CH_3\text{-}HN\text{-}N{=}N\text{-}NH\text{-}CH_3 + 3\ H_2O.$$

Чувствительность определения составляет 0,0002 мг/л за 15 мин.

В индикаторных трубках использовалась рецептура на основе кремнемолибденовой кислоты. Молибдат аммония $(NH_4)_2MoO_4$ реагирует с кремниевой кислотой H_2SiO_3 на поверхности силикагеля, в результате образуется кремне-молибдат аммония желтого цвета $(NH_4)_2SiO_3\cdot(MoO_3)_{12}\cdot H_2O$. Кремне-молибдат аммония с парами гидразинов образует кремнемолибденовую синь:

$$(NH_4)_2SiO_3\cdot(MoO_3)_{12} + H_2N\text{-}NH(CH_3) \rightarrow (NH_4)_2SiO_3\cdot(MoO_3)_{10}\cdot Mo_2O_5.$$

Чувствительность обнаружения составляет $(1–3)\cdot10^{-4}$ мг/л.

В фотоколориметрической методике определения гидразинов использовалась фосфорно-молибденовая кислота $H_3PO_4\cdot12MoO_3\cdot6H_2O$, которая восстанавливалась с образованием молибденовой сини:

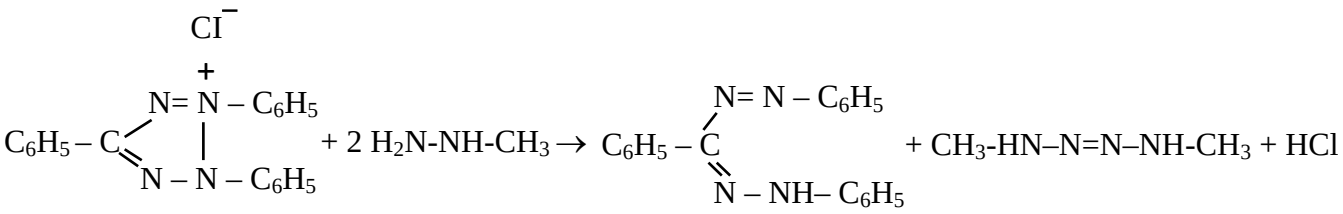
$$H_3PO_4\cdot12MoO_3\cdot6H_2O + H_2N\text{-}NH\text{-}CH_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow H_3PO_4\cdot10MoO_3\cdot Mo_2O_5\cdot13H_2O + CH_3\text{-}HN\text{-}N{=}O.$$

Чувствительность метода – 0,0001 мг/мл.

В индикаторной ленте и в индикаторной таблетке на гидразины использовался и кремнемолибдат калия $K_2SiO_3\cdot(MoO_3)_{12}$.

В составе индикаторных лакокрасочных покрытий используют окислительно-восстановительный индикатор трифенилтетразолий хлорид,

который восстанавливается гидразинами с образованием окрашенного в красный цвет формазана:



Чувствительность обнаружения течи составляет 0,01 мг.

Реакции гидразинов с альдегидами.

В настоящее время используется индикаторная трубка на основе п-нитробензальдегида, чувствительность которой составляет $1 \cdot 10^{-4}$ мг/л. В результате взаимодействия гидразинов с п-нитробензальдегидом образуется окрашенный в желтый цвет гидразон п-нитробензальдегида:

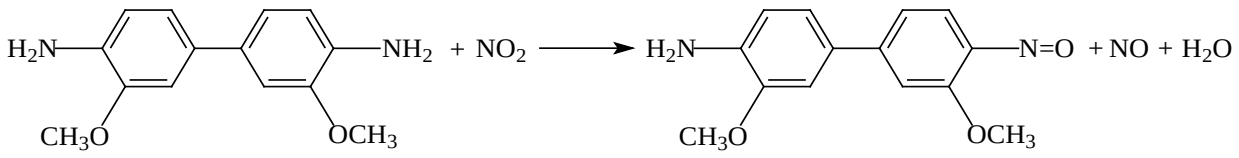
$$O_2N\text{-}C_6H_4\text{-}CH{=}O + H_2N\text{-}NH\text{-}CH_3 \rightarrow O_2N\text{-}C_6H_4\text{-}CH{=}N\text{-}NH\text{-}CH_3 + H_2O.$$

Для аналитического определения гидразинов в воздухе промышленных предприятий применяется 4-пиридинкарбальдегид, который с гидразинами дает гидразон, поглощающий в УФ-области (λ = 360 нм). Определение гидразинов в пробах проводят с помощью УФ-спектрофотометра. Чувствительность обнаружения составляет $1 \cdot 10^{-5}$ мг/мл:

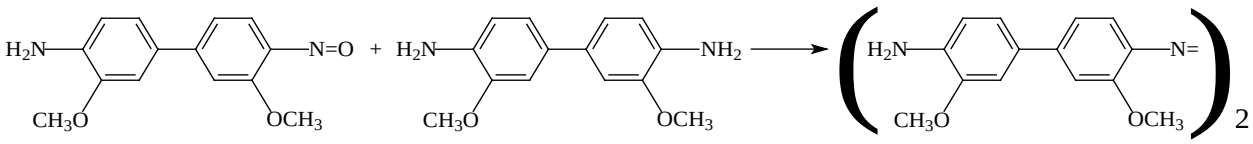
$$NC_5H_4\text{-}CH_3{=}O + H_2N\text{-}NH\text{-}CH_3 \rightarrow NC_5H_4\text{-}CH_3{=}N\text{-}NH\text{-}CH_3 + H_2O.$$

Химические методы индикации азотной кислоты и оксидов азота

Рассмотрим химические реакции, используемые в простейших средствах индикации азотной кислоты и оксидов азота (индикаторные бумаги, индикаторных трубки, индикаторные пленки, индикаторные ленты ленточных газосигнализаторов). Наиболее часто используются продукты на основе диоксида азота (растворы диоксида азота в азотной кислоте) [15, 16]. Индикация паров диоксида азота может осуществляться с помощью индикаторной трубки. В состав наполнителя входит ортодианизидин, который при окислении и последующей конденсации образует окрашенный азо-краситель:



о-дианизидин 1-нитрозо-2,2’-диметокси-1’-аминобифенил



окрашенный п,п′-диамино-
бис-(2,2′-диметокси)азобифенил

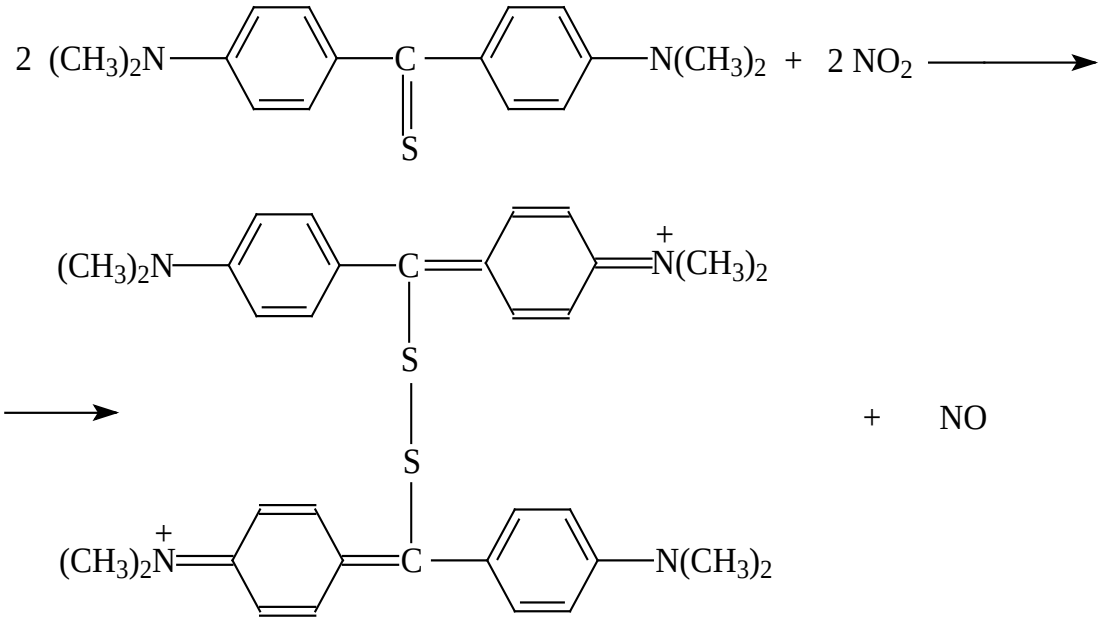
Чувствительность трубки – 0,003 мг/л.

В индикаторной трубке приборов индикации используется иодид калия KI, который окисляется диоксидом азота с образованием иода:

$$4\ NO_2 + 2\ KI \longrightarrow I_2 + 2\ KNO_3 + 2\ NO$$

Аналогичным образом окисляется холиниодид, использующийся в индикаторной таблетке на диоксид азота. Чувствительность реакции – 0,003 мг/л.

В индикаторных трубках в качестве индикатора используется тиокетон Михлера - тетраметилдиаминодифенилтиокетон желтого цвета, окисляющийся до соединения сине-зеленого цвета:

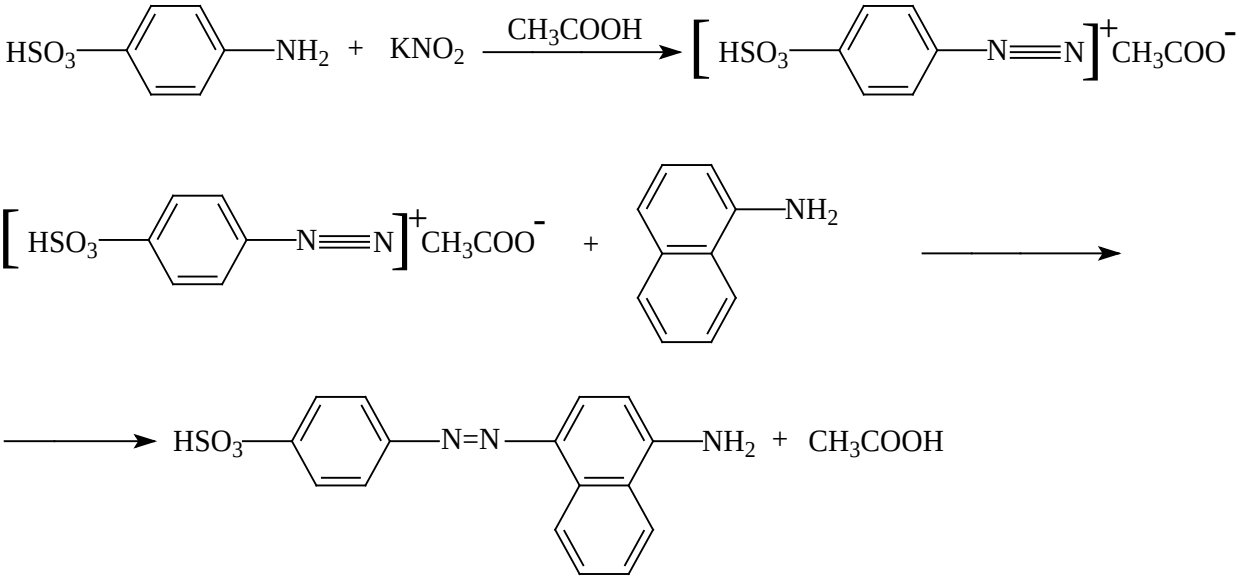


В аналитической химии для определения диоксида азота широко применяется реакция Грисса-Илосвая с использованием сульфаниловой кислоты и α-нафтиламина.

Реакция проходит в несколько стадий. На первой стадии происходит поглощение диоксида азота раствором иодида калия с образованием нитрита калия:

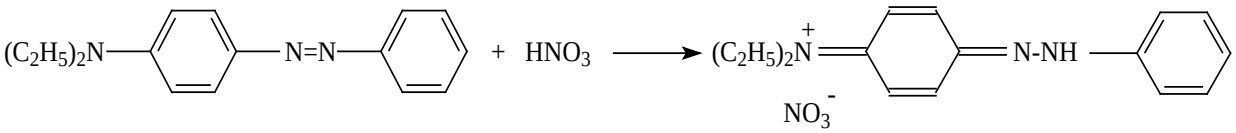
$$2\ KI + 2\ NO_2 \longrightarrow I_2 + 2\ KNO_2$$

На следующих стадиях происходит диазотирование сульфаниловой кислоты с последующим сочетанием с α-нафтиламином:

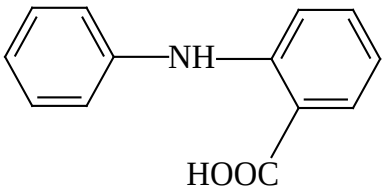


Чувствительность методики высока и достигает величины 0,0005 мг/мл.

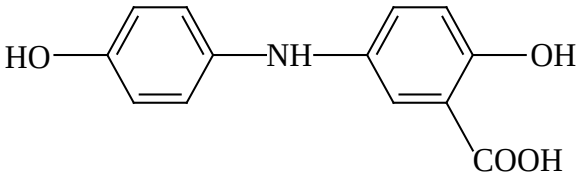
В состав индикаторных лакокрасочных покрытий для определения микротечей окислителей на основе азотной кислоты входят диметиламиноазобензол - pH-индикатор, изменяющий цвет от желтого до красного:



Для обнаружения микротечей продуктов на основе азотной кислоты предложена индикаторная лента, содержащая индикаторы: фенилантраниловую кислоту и индофенолкарбоновую кислоту:



N-фенилантраниловая кислота



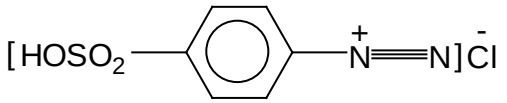
Индофенолкарбоновая кислота

При действии продуктов на индикаторной ленте образуется черно-синее пятно.

Выбор индикаторной рецептуры для аэрозольной упаковки обнаружения гидразина и его производных

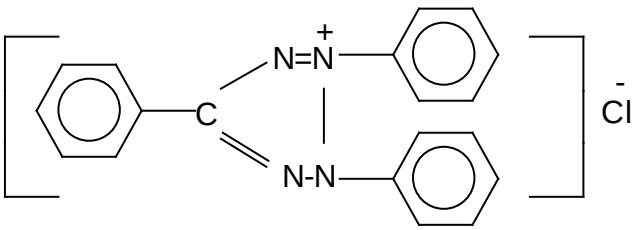
Как показано выше, для колориметрического определения гидразина и его производных могут быть использованы разнообразные аналитические реагенты:

аммиачный раствор оксида серебра $[Ag(NH_3)_2]OH$, селенистая кислота H_2SeO_3, фосфорно-молибденовая кислота $H_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot 12H_2O$, кремне-молибдат калия $K_2SiO_3 \cdot 12MoO_3$, хлорид меди(II) $CuCl_2$, иодат калия KIO_3, диазотированная сульфаниловая кислота:



,

трифенилтетразолий хлорид:



Недостатком перечисленных аналитических реагентов является невозможность их использования для экспресс-обнаружения гидразина и его производных на поверхностях с помощью металлических аэрозольных упаковок ввиду протекания окислительно-восстановительных процессов с участием материалов упаковки, что приводит к значительному уменьшению срока хранения индикаторной рецептуры. Кроме того, использование аналитических реагентов на неокрашенных металлических поверхностях приводит к появлению ложного индикационного эффекта (изменение окраски индикаторного раствора в отсутствие на поверхности гидразинов).

По мнению авторов, одним из путей решения задачи является использование в экспресс-обнаружении аналитических реагентов, способных образовывать с гидразинами комплексные соединения. В качестве аналитического реагента предлагается использовать водные растворы хлорида, нитрата или сульфата кобальта(II) [7].

При взаимодействии хлорида, нитрата или сульфата кобальта(II) с гидразинами образуются окрашенные в зеленовато-голубой цвет комплексные соединения согласно реакции:

$$CoCl_2 + 6\ H_2N\text{-}NH\text{-}CH_3 \rightarrow [Co((NH_2\text{-}NH\text{-}CH_3)_6]Cl_2.$$

Образующиеся комплексные соединения достаточно устойчивые, но при температуре 15–20°С в течение 30–45 мин они разрушаются водой:

$$[Co\ ((NH_2\text{-}NH\text{-}CH_3)_6]\ Cl_2 + 2\ H_2O \rightarrow Co\ (OH)_2 + 4\ H_2N\text{-}NH\text{-}CH_3 + 2\ CH_3\text{-}HN\text{-}NH_3Cl.$$

В таблице 1 приведены экспериментальные данные по индикационным эффектам на различных металлических поверхностях при использовании для экспресс-обнаружения гидразинов аэрозольных упаковок, заполненных 10%-ными водными растворами хлорида, нитрата или сульфата кобальта(II).

Таблица 1. Оценка возможности обнаружения несимметричного диметилгидразина на различных металлических поверхностях

Тип металлической поверхности (материал)	Индикационный эффект	
	на незараженной поверхности	от капель 1%-ного водного раствора гидразинов
Алюминий А0; Алюминий А9; АМГ-6; Ст-20; 12Х18Н10Т; Оцинкованное железо	отсутствует	зеленые пятна

Как следует из данных табл. 1, аналитические реагенты на основе хлорида, нитрата или сульфата кобальта(II) не приводят к появлению ложного индикационного эффекта на различных поверхностях.

В таблице 2 приведены экспериментальные данные по специфичности (селективности) предложенных аналитических реагентов. Как следует из таблицы, аналогичный гидразинам индикационный эффект могут вызывать аминомеркаптаны, дегазирующий раствор № 2-ащ (2% едкого натра, 5% моноэтаноламина в 20–25% аммиачной воде), триэтиламин и водный раствор аммиака.

Таким образом, исходя из представленных данных, можно утверждать, что указанный способ определения гидразинов – использование водных растворов хлорида, нитрата или сульфата кобальта(II), снаряженных в аэрозольные упаковки, может быть использован для экспресс-обнаружения гидразинов на поверхностях ХОО.

Высокая специфичность использованных аналитических реагентов (хлорида, сульфата или нитрата кобальта(II)) свидетельствует о перспективности применения способа экспресс-обнаружения гидразинов на поверхностях ХОО.

Таблица 2. Результаты испытаний на специфичность (селективность) аэрозольной упаковки, заполненной 10%-ным водным раствором $CoCl_2$

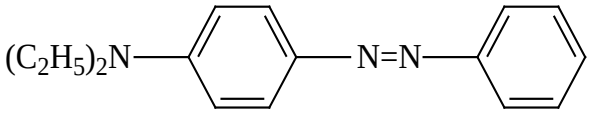
Наименование примеси	Индикационный эффект
Диметилгидразин, аминомеркаптаны	сине-зеленые пятна
дегазирующий раствор № 1 (2% масс. раствор дихлорамина ДТ-2* в дихлорэтане)	отсутствует
дегазирующий раствор № 2-ащ (2% едкого натра, 5% моноэтаноламина в 20–25% аммиачной воде)	сине-зеленые пятна
полидегазирующая рецептура РД, бензин А-80, дизельное топливо	отсутствует
триэтиламин	сине-зеленые пятна
Пыль, вода (капли), 10%-ный раствор HCl, 10%-ный раствор H_2SO_4, 10%-ный раствор HNO_3, 10%-ный раствор H_3PO_4	отсутствует
10%-ный раствор NH_3	сине-зеленые пятна
Дихлорэтан, ледяная уксусная кислота	отсутствует

* - дихлорамид п-хлорбензолсульфокислоты

Выбор индикаторной рецептуры для аэрозольной упаковки обнаружения азотной кислоты и оксидов азота

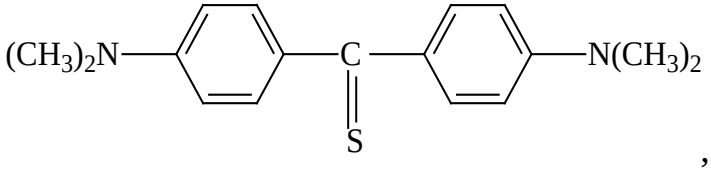
Для колориметрического определения азотной кислоты и оксидов азота могут использоваться разнообразные аналитические реагенты:

диметиламиноазобензол:



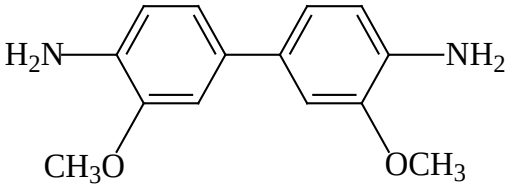
,

тиокетон Михлера:



,

о-дианизидин:



Недостатком приведенных аналитических реагентов является невозможность их использования для экспресс-обнаружения токсикантов на поверхностях с помощью металлических аэрозольных упаковок ввиду разрушения органическими растворителями, в которых растворяют данные реагенты, конструктивных элементов (в особенности, резиновых) упаковки, что приводит к невозможности использования аэрозольных средств.

Необходим аналитический реагент, не агрессивный к элементам конструкции аэрозольных упаковок при колориметрическом экспресс-обнаружении азотной кислоты и оксидов азота.

По мнению авторов, одним из возможных путей решения задачи является использование для экспресс-обнаружения окислителей водных растворов аналитических реагентов. При этом в качестве аналитического реагента предлагается использовать водный раствор иодида калия KI с добавкой индикатора - крахмала.

При взаимодействии иодида калия с окислителями в кислой среде выделяется иод, который образует с крахмалом окрашенные в интенсивный синий цвет ($\lambda_{макс}$ = 620-680 нм) соединения-включения (клатраты), характеризующиеся высокой устойчивостью.

В таблице 3 приведены экспериментальные данные по специфичности (селективности) разработанного аналитического реагента.

Таблица 3. Результаты испытаний на специфичность (селективность) аэрозольной упаковки, заполненной подкисленным водным раствором иодида калия с добавкой крахмала

Наименование примеси	Индикационный эффект
Метилгидразин	отсутствует
Аминомеркаптаны	
дегазирующий раствор № 1	синие пятна
дегазирующий раствор № 2-ащ	отсутствует
полидегазирующая рецептура РД	
Бензин А-76	
Дизельное топливо	
Триэтиламин	
Пыль	
Вода (капли)	
10%-ный раствор HCl	
10%-ный раствор H_2SO_4	синие пятна
10%-ный раствор HNO_3	
10%-ный раствор H_3PO_4	
10%-ный раствор NH_3	отсутствует
Дихлорэтан	
Ледяная уксусная кислота	
Индикаторная рецептура на гидразины на основе 10%-ного водного раствора хлорида кобальта(II)	

Как следует из данных таблицы 3, аналогичный HNO_3 индикационный эффект могут вызывать дегазирующий раствор № 1 и сильные неорганические кислородсодержащие кислоты, проявляющие окислительные свойства. Индикаторная рецептура для экспресс-обнаружения на поверхностях 1,1-диметилгидразина на основе 10%-ного водного раствора хлорида кобальта(II) не мешает обнаружению окислителей.

Таким образом, исходя из представленных выше данных, можно утверждать, что способ определения азотной кислоты и оксидов азота с использованием подкисленных водных растворов иодида калия с добавкой крахмала, снаряженных в аэрозольные упаковки, может быть использован для экспресс-обнаружения азотной кислоты и оксидов азота на поверхностях оборудования ХОО. Высокая специфичность предложенного аналитического реагента свидетельствует о перспективности применения способа экспресс-обнаружения товарной продукции на основе азотной кислоты и оксидов азота.

ТЕХНИЧЕСКАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ КОМПЛЕКТА ЭКСПРЕСС-ОБНАРУЖЕНИЯ ЗАГРЯЗНЕНИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ТЕХНИКИ ХИМИЧЕСКИ ОПАСНЫХ ОБЪЕКТОВ

Предложена упрощенная конструкция аэрозольной упаковки многоразового использования для экспресс-обнаружения объектов исследования на поверхности технического оборудования ХОО [7, 8]. Конструкция основана на базе широко распространенных дюралюминиевых

фляг объемом 100 мл. Известно, что в результате реакции с кислородом на поверхности алюминия образуется тонкий слой инертного оксида алюминия, который предотвращает взаимодействие с индикатором. В верхней части металлической фляги монтируется гайка, к которой присоединяется распылительная головка. Необходимое для распыления индикаторной рецептуры давление создается механически путем неоднократного нажатия на ручку распылительной головки. Заправка аэрозольной упаковки: в баллончик заливают индикаторную рецептуру, затем вставляют распылительную головку и привинчивают ее к гайке, после чего аэрозольная упаковка готова к работе. Для заправки аэрозольных упаковок используют предварительно приготовленные индикаторные рецептуры.

Индикаторная рецептура для аэрозольного баллончика для экспресс-обнаружения загрязненности поверхностей объектов *гидразином и его производными* представляет собой 10%-ный водный раствор хлорида, нитрата или сульфата кобальта(II). Для приготовления 100 мл рецептуры растворяют 10 г хлорида, нитрата или сульфата кобальта(II) в 100 мл дистиллированной воды, получая раствор розового цвета.

Индикаторная рецептура для аэрозольного баллончика для экспресс-обнаружения загрязненности поверхностей *азотной кислотой и оксидами азота* представляет собой подкисленный 0,5%-ный водный раствор иодида калия с добавкой крахмала. Для приготовления 100 мл рецептуры растворяют 0,5 г иодида калия в 40 мл дистиллированной воды, к полученному раствору добавляют 20 мл 0,5%-ного раствора крахмала и 40 мл ацетатного буфера с pH = 4,5, после чего смесь перемешивают, получая бесцветный раствор.

Предложенный комплект средств экспресс-обнаружения загрязненности объектами исследования поверхностей технического оборудования ХОО имеет следующие полезные характеристики:

- высокая специфичность к определяемым веществам;
- размер капель (дисперсность) определяемых токсикантов от 100–150 мкм и более;
- время обнаружения загрязненности капельно-жидкими токсикантами не превышает 2 мин;
- контроль загрязненности объектов в интервале температур от 10ºС до 40ºС;
- индикационный эффект при обнаружении токсикантов на загрязненных поверхностях органолептически различим, как в дневное время, так и ночью при подсветке электрическим фонарем;
- индикационный эффект при обнаружении токсикантов на загрязненных поверхностях сохраняется не менее 5 мин;
- срок хранения индикаторных составов (рецептур) не менее 2 лет;
- комплект прост в изготовлении и использовании и не требует специальной подготовки сотрудников ХОО.

ВЫВОДЫ

1. Оценены и подобраны аналитические системы, пригодные для создания

комплекта средств экспресс-обнаружения методом колориметрии загрязненности поверхностей техники и оборудования химически опасных объектов гидразином (его производными), азотной кислотой и оксидами азота.

2. Разработаны индикаторные составы, составные элементы комплекта и способы его использования. В качестве элементов для индикации гидразина и его производных выбраны водные растворы хлорида, нитрата или сульфата кобальта(II), а для экспресс-обнаружения азотной кислоты и диоксида азота – подкисленные водные растворы иодида калия с добавкой крахмала.
3. Предложено техническое решение реализации комплекта средств экспресс обнаружения указанных объектов индикации на основе аэрозольной упаковки с индикаторными рецептурами: индикаторные аэрозольные баллончики с рецептурами на гидразин и его производные; на азотную кислоту и оксиды азота, заправочные емкости для аэрозольных средств.
4. Разработанный комплект средств экспресс-обнаружения загрязненности поверхностей техники и оборудования целесообразно использовать на химически опасных объектах в качестве химического датчика первичной информации о загрязненности поверхностей оборудования токсикантами с целью определения наличия микротечей в деталях оборудования и остаточной загрязненности различных его поверхностей объектами индикации.

Работа выполнена в рамках государственного задания № 0082-2014-0005. Номер государственной регистрации ЦИТИС: АААА-А17-117091220076-4.

ACKNOWLEDGEMENT
This work was performed in accordance with Government Task No. 0082-2014-0005, Government Registration No. AAAA-A17-117091220076-4.

Список литературы:

1. *Эпинатьев И.Д., Матвеев В.И., Панин Е.О., Ковалева Н.Ю.* // Химическая безопасность. 2018. Т. 2. № 1. С. 252. DOI: 10.25514/CHS.2018.1.12900.
2. *Баранов М.Е.* // Глобальная ядерная безопасность. 2018. № 1(26). С 34.
3. *Кондратьев Д.А.* Дисс. … канд. хим. наук. Краснодар: Кубанский гос. аграрный университет, 2005.
4. *Ульяновский Н.М.* Дисс. … канд. хим. наук. Архангельск: Институт экологич. проблем Севера УрО РАН, 2015.
5. *Ломакин А.И., Трикман О.П., Скрипкина Л.Э.* // Вестник КБ № 51. 2012. № 1-3. С. 59.
6. *Боева С.Е., Кислов И.И., Зайцев А.Н.* // Проблемы обеспечения безопасности при ликвидации последствий чрезвычайных ситуаций. 2015. №1. С. 129.
7. Патент 2117935 РФ, 1998.
8. Свидетельство на полезную модель № 6385 РФ, 1998.
9. *Пашинин В.А., Косырев П.Н., Вайсфельд Д.А.* Способ экспресс-обнаружения диметилгидразина на поверхностях с помощью аэрозольных упаковок. М.: ВАХЗ, 1998.

10. *Адамович И.С., Стромский В.В.* Индикация отравляющих веществ. М.: ВАХЗ, 1959. 639 с.
11. Индикация. Учебное пособие. М.: ВАХЗ, 1984. 308 с.
12. *Островская В.М., Маньшев Д.А., Давидовский Н.В.* // Аналитика и контроль. 2000. Т. 4. № 2. С. 198.
13. *Островская В.М.* // Журнал аналитической химии. 1997. Т. 51. № 9. С. 987.
14. *Золотов Ю.А.* // Химическая промышленность. 1997. № 6. С. 48.
15. Лабораторный практикум по промышленной индикации. М.: ВАХЗ, 1975. 104 с.
16. Методы и средства контроля загрязнений окружающей среды. Лабораторный практикум. М.: ВАХЗ, 1994. 156 с.
17. *Колесников С.В.* Окисление несимметричного диметилгидразина (гептила) и идентификация продуктов его превращения при проливах. Новосибирск: Изд. СибАК, 2014. 110 с.

References:

1. *Epinatiev I.D., Matveev V.I., Panin E.O., Kovaleva N.Yu.* // Him. bezop. 2018. V. 2. No. 1. P. 252 [in Russian]. DOI: 10.25514/CHS.2018.1.12900.
2. *Baranov M.E.* // Global'naya yadernaya bezopasnost' [Global nuclear safety]. 2018. No. 1 (26). P 34 [in Russian].
3. *Konratiev D.A.* Ph.D. Thesis (Chemistry). Krasnodar: Kuban State Agrarian University, 2005 [in Russian].
4. *Ul'yanovskii N.M.* Ph.D. Thesis (Chemistry). Arkhangelsk: Institute of Environmental Problems of the North, Ural branch of the Russian Academy of Science, 2015 [in Russian].
5. *Lomakin A.I., Trikman O.P., Skripkina L.E.* // Vestnik KB No. 1 [Bulletin of clinical hospital No. 51]. 2012. No. 1-3. P. 59 [in Russian].
6. *Boeva S.E., Kislov I.I., Zaitsev A.N.* // Problemy obespecheniya bezopasnosti pri likvidatsii posledstvii chrezvychainykh situatsii [Problems of ensuring security on rectification of consequences of emergencies]. 2015. No. 1. P. 129 [in Russian].
7. Patent 2117935, Russian Federation, 1998.
8. Utility model patent 6385, Russian Federation, 1998.
9. *Pashinin V.A., Kosyrev P.N., Vaisfeld D.A.* Method of rapid detection of dimethyl hydrazine on surfaces using aerosol packaging. Moscow: VAKhZ, 1998 [in Russian].
10. *Adamovich I.S., Stromskii V.V.* Indication of toxic agents. Moscow: VAKhZ, 1959. 639 p. [in Russian].
11. Indication. Workbook. Moscow: VAKhZ, 1984. 308 p. [in Russian].
12. *Ostrovskaya V.M., Manshev D.A., Davidoskii N.V.* // Analitika i control [Analytics and control]. 2000. V. 4. No. 2. P. 198 [in Russian].
13. *Ostrovskaya V.M.* // Zhurnal anal. khimii [Analytical chemistry journal]. 1997. V. 51. No. 9. P. 987 [in Russian].
14. *Zolotov Yu.A.* // Khimicheskaya promyshlennost' [Chemical industry]. 1997. No. 6. P. 48 [in Russian].
15. Laboratory workshop on industrial indication. Moscow: VAKhZ, 1975. 104 p. [in Russian].
16. Methods and means of environment pollution control. Laboratory workshop. Moscow: VAKhZ, 1994. 156 p. [in Russian].
17. *Kolesnikov S.V.* Oxidation of asymmetric dimethyl hydrazine (heptyl) and identification of its transformation products on spillage. Novosibirsk: Izd. SibAK, 2014. 110 p. [in Russian].