

А.Б. Булгаков, С.А. Корниевская

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ РАЗРАБОТКИ ГАЗОАНАЛИЗАТОРА ДЛЯ КОНТРОЛЯ  
ГЕПТИЛА И ПРОИЗВОДНЫХ ЕГО ТРАНСФОРМАЦИИ В ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ  
НА БАЗЕ ОПТИЧЕСКОГО АБСОРБЦИОННОГО МЕТОДА ГАЗОВОГО АНАЛИЗА**

*В статье приведены результаты исследования возможности разработки многокомпонентного газоанализатора для контроля гептила и производных его трансформации в воздухе рабочей зоны на базе оптического абсорбционного метода газового анализа.*

*Ключевые слова:* гептил, производные трансформации гептила, воздух рабочей зоны, инфракрасный спектр, оптический абсорбционный метод газового анализа.

**STUDY OF THE POSSIBILITY OF DEVELOPING A GAS ANALYZER  
FOR THE CONTROL OF HEPTIL AND ITS TRANSFORMATION  
DERIVATIVES IN THE AIR OF THE WORKING ZONE BASED  
ON THE OPTICAL ABSORPTION METHOD OF GAS ANALYSIS**

*The article presents the results of a study of the feasibility of developing a multi-component gas analyzer for monitoring heptyl and its derivatives in the air of the working zone based on the optical absorption method of gas analysis.*

*Key words:* heptyl, derivatives of heptyl transformation, air of the working zone, infrared spectrum, optical method of gas analysis.

DOI: 10/22250/jasu.28

**Введение**

В настоящее время несимметричный диметилгидразин (НДМГ – гептил) используется в качестве ракетного топлива, это чрезвычайно токсичное вещество первого класса опасности, обладающее способностью накапливаться в природных экосистемах, а также давать при разложении другие высокотоксичные и канцерогенные продукты (например, диметиламин, формальдегид, диметилнитрозамин и пр.).

Основными источниками поступления НДМГ в окружающую среду является отработанные ступени ракет-носителей, производственная деятельность человека, в основном связанная с ракетно-космическими программами [7].

В связи с тем что данное вещество является высокоопасным, возникает задача его контроля в воздушной среде, в том числе и в воздухе рабочей зоны, для обеспечения безопасности работников, имеющих с ним контакт.

Такой газоанализатор должен быть индивидуальным, а следовательно, иметь небольшие габариты и массу, простой в эксплуатации.

В результате проведенного анализа газоанализаторов, удовлетворяющих вышеперечисленным требованиям, на рынке приборов не выявлено. Предлагаемые газоанализаторы ДАРТ различных модификаций и система дистанционного контроля воздушной среды СДКВС-1М [10, 11] являются ста-

ционарными и рассчитаны на измерение концентрации только НДМГ. В газоанализаторах ДАРТ заложен электрохимический принцип измерений. Система СДКВС-1М построена на базе датчиков ДКВС-1М, представляющих собой инфракрасные Фурье-спектрометры среднего спектрального разрешения.

В связи с этим на данный момент времени остается актуальной задача экспрессного, автоматического и селективного контроля содержания паров НДМГ и производных его трансформации в воздушной среде производственных помещений.

### Цели работы

Цели работы – ознакомиться с характеристиками гептила и его производных, изучить возможности разработки газоанализатора для контроля ракетного топлива и его производных в воздухе рабочей зоны.

### Характеристика несимметричного диметилгидразина и его производных

Химические свойства НДМГ обусловлены наличием у обоих атомов азота двух неспаренных электронов, которые делают его весьма реакционноспособным соединением.

Каждый из двух азотсодержащих фрагментов –  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ - и  $-\text{NH}_2$  – может реагировать раздельно или совместно, последовательно или параллельно. В связи с этим НДМГ проявляет себя как энергичный восстановитель, который обладает основными свойствами. С воздухом НДМГ образует взрывоопасные смеси в широком диапазоне концентраций – от 2 до 99 объемных процентов.

Диметиламин (DMA) является веществом 2-го класса опасности. Диметиламин при поступлении в организм через органы дыхания и желудочно-кишечный тракт может вызывать острые и хронические отравления.

Диметилнитрозамин – вещество 1-го класса опасности, обладает сильным канцерогенным действием и способен накапливаться в организме человека. Вызывает местное раздражающее действие, воспаление и отек кожных покровов.

Формальдегид – органическое соединение, бесцветный газ с резким запахом, хорошо растворимый в воде, спиртах и полярных растворителях.

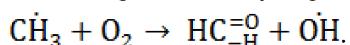
В табл. 1 [2] представлены некоторые данные по продуктам трансформации НДМГ в воздушной среде.

*Таблица 1*  
**Характеристики производных гептила**

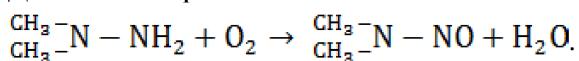
Вещество	Химическая формула	Молярная масса, г/моль
Диметиламин	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	45,08
Диметилнитрозамин	$\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$	74,08
Формальдегид	$\text{CH}_2\text{O}$	30,03

### Трансформации производных гептила

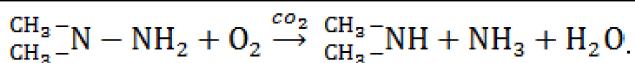
Вначале образуется формальдегид – самый высокореакционный компонент – вследствие окисления кислородом воздуха радикала гептила  $\cdot\text{CH}_3$ :



Далее идет образование самого токсичного вещества — диметилнитрозамина:



При условии наличия в воздухе CO, CO<sub>2</sub> окисление НДМГ проходит с высоким образованием диметиламина:



Обладая высокой опасностью, гептил и его производные имеют очень малые предельно допустимые концентрации (табл. 2) [2], которые необходимо контролировать во избежание негативного воздействия на организм работников.

Таблица 2

**Предельно допустимые концентрации и классы опасности НДМГ и его производных в воздухе рабочей зоны**

Вещество	Предельно допустимые концентрации	
	Воздух рабочей зоны, мг/м <sup>3</sup>	Класс опасности
НДМГ	0,1	1
Диметиламин	1,0	2

**Периоды трансформации гептила в воздухе**

В многокомпонентной системе, какой является система НДМГ – воздух, где, кроме кислорода, находятся активные компоненты (углекислый газ и углеводороды), интенсивность превращения НДМГ весьма высока. Требуется не более двух суток для того, чтобы НДМГ практически полностью превратился в дочерние компоненты, что способствует значительному затруднению измерения его концентраций в воздухе.

В табл. 3 [6] приведена информация о качественном и количественном составе НДМГ и его производных в воздушной среде с учетом времени его нахождения в этой среде.

Таблица 3

**Качественный и количественный состав НДМГ и его производных в воздухе**

Вещество	НДМГ исх., объемные % масс.	Состав продуктов, объемные % масс.				
		1 час	24 часа	3 суток	8 суток	50 суток
НДМГ	99,68	83,12	0,05	отсутствует	отсутствует	отсутствует
Диметиламин	0,13	4,45	12,40	10,00	6,27	4,00
Диметилметиленгидразин	0,14	11,94	76,76	78,34	80,11	86,95
Нитрозодиметиламин	<0,0001	0,18	0,72	0,31	0,13	отсутствует
Тетраметилтетразен	0,05	0,31	3,03	3,30	3,51	0,70
Триметилгидразин	отсутствует	<0,01	<0,01	0,05	0,16	отсутствует

Из табл. 3 следует, что с течением времени концентрации одних компонентов в воздушной среде уменьшаются, вплоть до полного исчезновения (НДМГ, нитрозодиметиламин, триметилгидразин), других – увеличиваются (диметиламин, диметилметиленгидразин), третьих – сначала увеличивается, а затем уменьшается (тетраметилтетразен).

Таким образом, из анализа опубликованных в открытой печати источников следует:

НДМГ неустойчив в атмосфере, благодаря реакции с кислородом он переходит в ряд дочерних продуктов;

основными продуктами превращения НДМГ при контакте с кислородом воздуха являются диметиламин, формальдегид, диметилнитрозамин;

при длительном нахождении НДМГ в атмосферном воздухе обнаружаются: триметиламин, диметилметиленгидразин, диметилгидразон уксусного альдегида, диметиаминоацетонитрил, тетраметилтетразен.

Таким образом, при разработке многокомпонентного газоанализатора для контроля в воздухе рабочей зоны НДМГ и продуктов его трансформации на первом этапе целесообразно ограничить перечень контролируемых веществ и включить в него: НДМГ, диметиламин, формальдегид, диметилнитрозамин.

### **Метод газового анализа**

Рассмотрение методов газового анализа показало, что одним из методов, обеспечивающих многокомпонентный анализ, является оптический абсорбционный метод. Реализация газоанализатора на базе этого метода позволит [13]:

- 1) обеспечить многокомпонентный анализ;
- 2) предусмотреть контроль работоспособности газоанализатора (например, выход из строя или изменения режимов работы отдельных узлов);
- 3) предусмотреть сигнализацию (звуковая, световая), предупреждающую оператора о проблемах в работе газоанализатора;
- 4) предусмотреть вывод информации на экран прибора о возникших в автоматическом газоанализаторе проблемах при проведении измерений (например, в газовой смеси содержатся компоненты, которые не учтены в математической модели прибора);
- 5) пересчитывать результаты измерений, выдаваемые газоанализатором, к нормальным условиям (которые определены для воздуха рабочей зоны);
- 6) предусмотреть контроль метрологических характеристик газоанализатора (чувствительность, положение нулевой точки шкалы прибора и т.д.);
- 7) предусмотреть автоматическую коррекцию результата измерения при наличии сопутствующих компонентов в анализируемой газовой смеси, влияющих на результат измерения;
- 8) предусмотреть автоматическую коррекцию результата измерения, которая учитывает наличие влияющих факторов окружающей среды на результат измерения;
- 9) предоставлять результаты измерений, выдаваемых газоанализатором, с учетом неопределенности (при уровне доверия 0,95).

### **Оптический абсорбционный метод**

Данный метод основан на свойстве веществ избирательно поглощать часть проходящего через них электромагнитного излучения. Количественное соотношение между концентрацией определенного компонента и интенсивностью излучения, прошедшего через слой анализируемой пробы, определяется законом Бугера – Ламберта – Беера:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot e^{-L \sum_{i=1}^n K_i(\lambda) C_i},$$

где  $I(\lambda)$  – интенсивность излучения, прошедшего через слой вещества толщиной  $L$ ;  $I_0(\lambda)$  – интенсивность излучения до поглощения излучения газом;  $e$  – основание натурального логарифма ( $\approx 2,7$ );  $K_i(\lambda)$  – спектральный коэффициент поглощения для  $i$ -го компонента;  $C_i$  – концентрация  $i$ -го компонента.

Вследствие поглощения излучения при прохождении его через слой вещества интенсивность излучения уменьшается тем больше, чем выше концентрация поглощающего вещества.

Наиболее информативны для многоатомных молекул инфракрасные спектры.

На рис. 1-4 приведены инфракрасные спектры НДМГ, диметиламина, формальдегида, диметилнитрозамина. Пропускание инфракрасного спектра определяемого компонента определяется по формуле  $T(\lambda) = I(\lambda)/I_0(\lambda)$ , а поглощение –  $A(\lambda) = 1 - T(\lambda)$ .

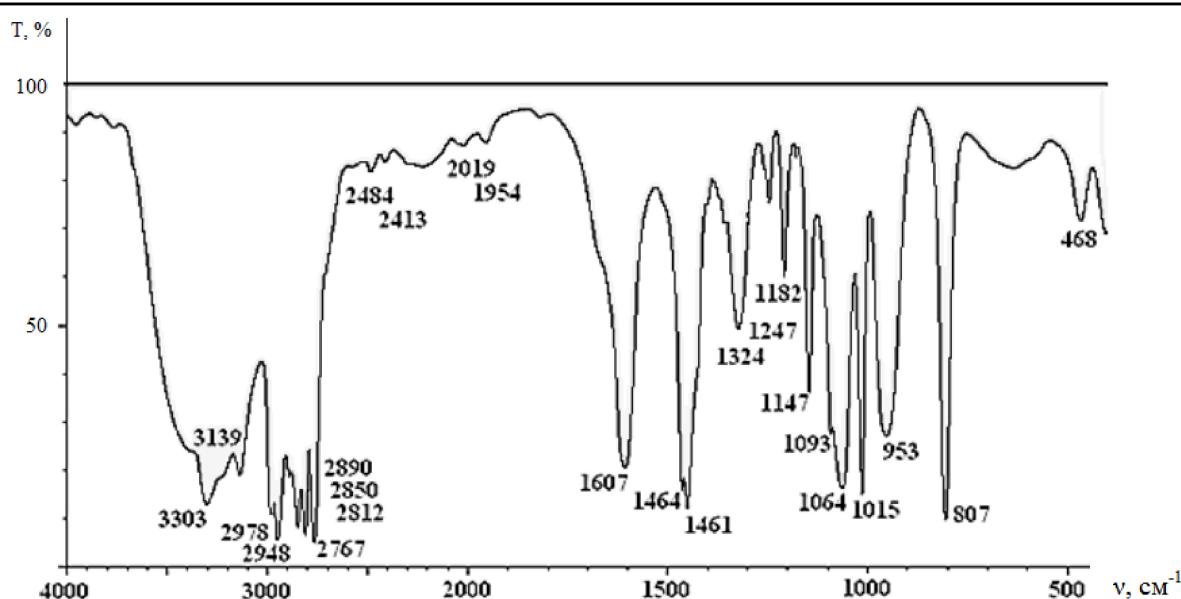


Рис. 1. Инфракрасный спектр пропускания НДМГ [2].

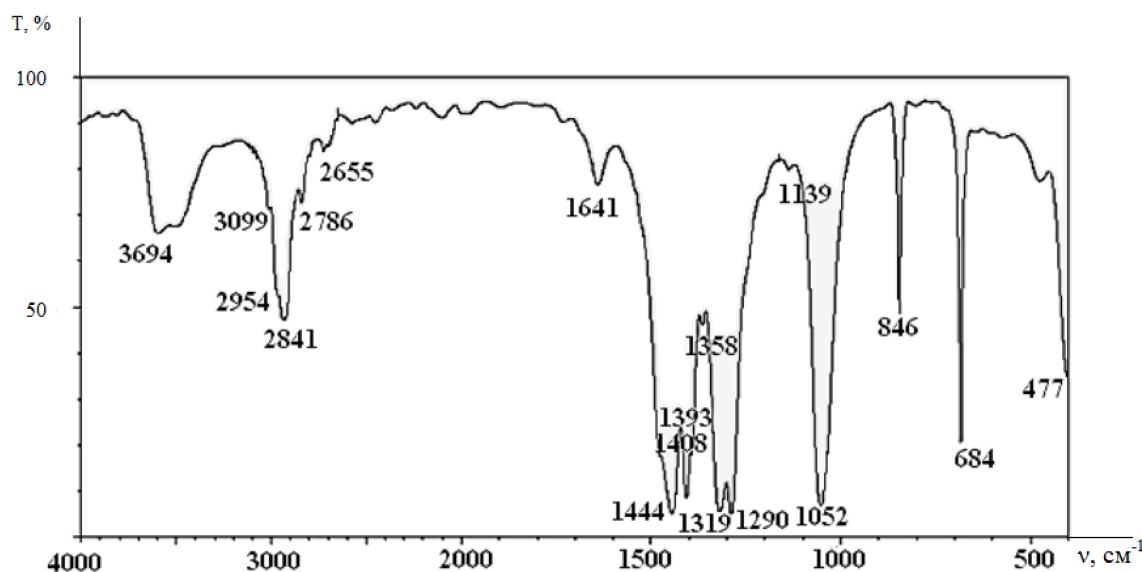


Рис. 2. Инфракрасный спектр пропускания диметилнитрозамина [2].

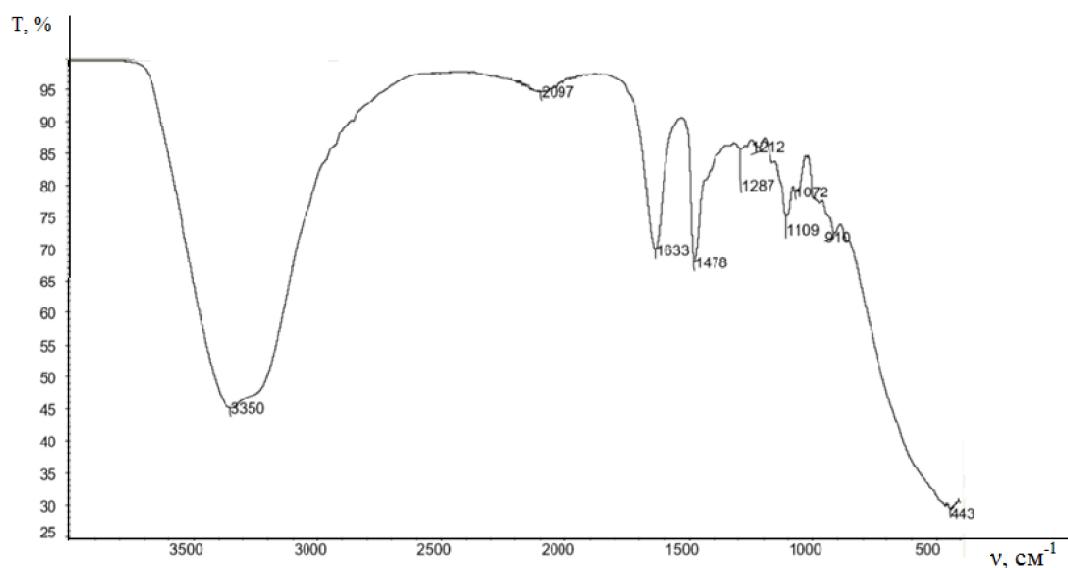


Рис. 3. Инфракрасный спектр пропускания диметиламина [1].

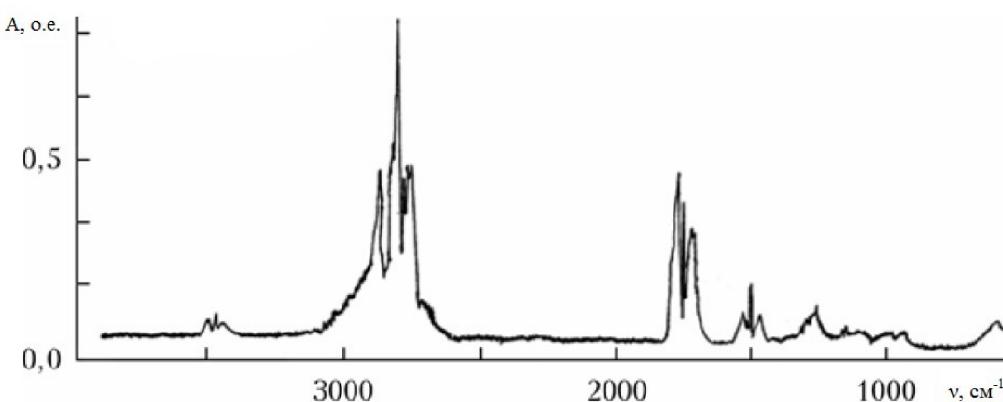


Рис. 4. Инфракрасный спектр поглощения формальдегида [3].

Анализ инфракрасных спектров НДМГ, диметиламина, формальдегида, диметилнитрозамина показал, что измерение концентраций этих компонентов можно производить на длинах волн, приведенных в табл. 4. При этом следует отметить, что при математическом моделировании схемы оптического абсорбционного газоанализатора необходимо эти длины волн уточнить, с учетом многокомпонентности анализа, наличия в воздухе рабочей зоны паров воды и т.п.

**Таблица 4**  
**Длины волн для определения гептила и его производных**

Вещество	Волновое число $\nu$ , см <sup>-1</sup>
НДМГ	2767
Диметилнитрозамин	1444
Диметиламин	3350
Формальдегид	1900

#### Возможные структурные схемы оптического абсорбционного газоанализатора

Для выделения необходимого спектрального интервала в оптических абсорбционных газоанализаторах применяют интерференционные фильтры [12] и (или) Фабри – Перо [13].

Для контроля НДМГ, диметиламина, формальдегида, диметилнитрозамина авторами предлагаются две возможные схемы реализации оптического абсорбционного газоанализатора.

Одна из этих схем приведена на рис. 5.

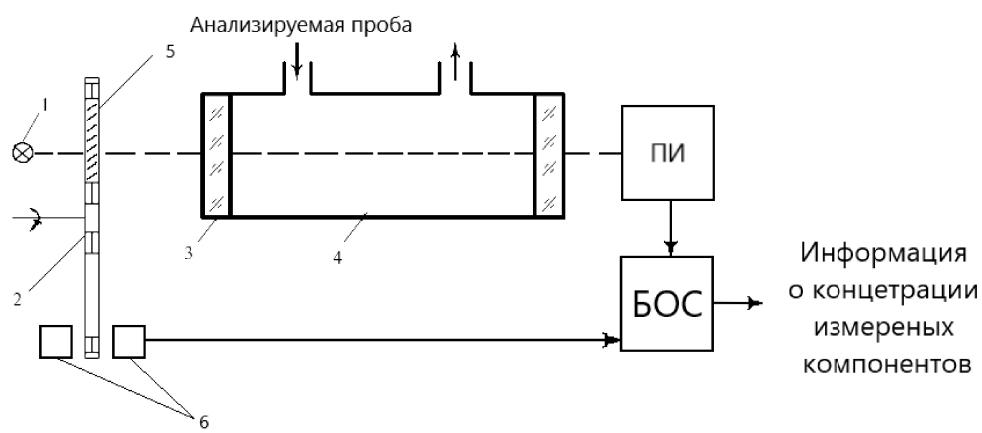


Рис. 5. Схема инфракрасного газоанализатора:

1 – источник постоянного излучения; 2 – модулятор со встроенными светофильтрами; 3 – окно газовой кюветы; 4 – газовый кювет; 5 – светофильтры для измерений необходимых газов; 6 – датчики модулятора.

Принцип действия газоанализатора заключается в следующем. С помощью вращающегося модулятора 2 и светофильтров 5 постоянное излучение преобразуется в пульсирующее монохроматическое излучение, проходящее через газовую кювету. В модулятор 2 встроен оптический фильтр, кото-

рый формирует излучение через газовую кювету 4, которое не поглощается компонентами анализируемой газовой смеси. Относительно этого аналитического сигнала проводится обработка аналитических сигналов, полученных с других фильтров, которые пропускают электромагнитные волны в соответствии с табл. 4. В газовой кювете 4 наличие определяемых компонентов приводит к поглощению электромагнитных волн в диапазонах также в соответствии с табл. 4. С приемника излучения аналитические электрические сигналы поступают на вход БОС. В БОС по специальному алгоритму выполняется вычисление концентраций гептила и его производных с учетом положения модулятора с фильтрами 2. Положение модулятора определяют датчики 6.

Другой возможный вариант – это разработка газоанализатора на базе структурной схемы, приведенной в [12]. В данной схеме пироэлектрический приемник и оптический фильтр необходимо заменить на пироэлектрический приемник с фильтром Фабри – Перо [14]. Такой подход позволит в полном объеме реализовать требования к современным газоанализаторам, перечисленные в п. 1 – 9.

### **Заключение**

1. По результатам исследований установлено, что на базе оптического абсорбционного метода возможна разработка многокомпонентного газоанализатора для измерений концентраций НДМГ, диметиламина, формальдегида, диметилнитрозамина в воздухе рабочей зоны.
2. Для оптимизации параметров предлагаемых структурных схем газоанализаторов необходимо разработать математические модели и определить их метрологические характеристики (диапазоны измерения, погрешности средств измерений и т.п.).
3. Обосновать приемлемый вариант структурной схемы газоанализатора, разработать макет газоанализатора и произвести его испытания в соответствии с ГОС 13320-81 «Газоанализаторы промышленные автоматические. Общие технические условия».

1. Годжаева, А.Р. Синтез полиэлектролита изэпихлоргидрина и диметиламина и его применение при очистке сточных вод: Дис. ...канд. хим. наук. – Уфа, 2014. – 130 с.
2. Колесников, С.В. Окисление несимметричного диметилгидразина(гептила) и идентификация продуктов его превращения при проливах: монография. – Новосибирск: Изд-во СибАК, 2014. – 110 с.
3. Набиев, Ш.Ш. Спектрохимические особенности некоторых близантных взрывчатых веществ в парообразном состоянии: монография. – М., 2012. – 13 с.
4. Ульяновский, Н.В. Определение 1,1-диметилгидразина и продуктов его трансформации методами tandemной хроматомасс-спектрометрии: Дис. ...канд. хим. наук. – Архангельск, 2015. – 148 с.
5. Хан, С.Г. Технологические измерения и приборы: учебное пособие. – Алматы, 2012. – 125 с.
6. Хмелева, М.В. Экологические аспекты химической активности несимметричного диметилгидразина в инертной среде, в присутствии кислорода, воды, атмосферного воздуха и при воздействии электрического разряда: Дис. ...канд. хим. наук. – Н.-Новгород, 2015. – 145 с.
7. Ягужинский, Л.С. О токсичности гептила. –М.: Муниципальный центр фундаментальных исследований, 2014. – 128 с.
8. Ibmc.msk.Ru: Метод молекулярной спектрометрии: [http://www.ibmc.msk.ru/content/Education/wo\\_pass/MMoB/13.pdf](http://www.ibmc.msk.ru/content/Education/wo_pass/MMoB/13.pdf) (дата обращения: 12.03.19).
9. Laser-portal.Ru. Применение Фурье-спектрометров. Примеры спектров ИК поглощения. – [http://www.laser-portal.ru/content\\_288](http://www.laser-portal.ru/content_288) (дата обращения: 14.03.19).
10. [http://www.analitpribor-smolensk.ru/products/spec\\_tehnika/sdkvs\\_1m/](http://www.analitpribor-smolensk.ru/products/spec_tehnika/sdkvs_1m/) (дата обращения: 28.02.20).
11. <https://www.gazoanalizators.ru/DART.html> ((дата обращения: 28.02.20).).
12. Пат. 1494712. Российская Федерация, МПК G01N. Оптический газоанализатор. / А.Б. Булгаков.
13. Булгаков, А.Б., Аверьянов, В.Н. Пути совершенствования оптических абсорбционных газоанализаторов для решения задач в области техносферной безопасности // Природообустройство и строительство: наука, образование, практика. Материалы Междунар. научно-практ. конф. (08 ноября 2017 г., Благовещенск). – Благовещенск: Изд-во ДальГАУ, 2017. – С. 32-38.
14. Tunable detectors (FPI detectors). – Режим доступа: <http://www.infratec-infrared.com/sensor-division/products/variable-color-de-tectors.html>. - 13.03.2020 г.