

ҚАЛДЫҚ СУДЫ ТАЗARTY YШІН СОРБЦИЯЛЫҚ ӘДІСТЕР

Қ. К. Хамитова, Ч. С. Бейсенов, Б. Б. Демеев, В. В. Могильный

Қалдық суды тазартуға арналған әдебиеттерге шолу жасалған. Шунгитті сорбент ретінде пайдалану мүмкіндігі көрсетілді.

SORPTION METHODS OF SEWAGE TREATMENT

K. K. Khamitova, Ch. S. Beisenov, B. B. Demeev, V.V. Mogilnyi

There was made the bibliographic review of problem of sewage treatment. It was shown that shungit has high sorption properties.

УДК 504.4.054

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ТРАНСФОРМАЦИИ 1,1-ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА В ВОДЕ В ПРИСУТСТВИИ КАТИОНОВ ЖЕЛЕЗА (III), МЕДИ (II) И МАРГАНЦА (II)

М.Б. Алимжанова, Г.Н. Досжан, Б.Н. Кенесов, С.Е. Батырбекова, М.К. Наурызбаев

ДГП Центр физико-химических методов исследования и анализа
РГП Казахский национальный университет им. аль-Фараби

В работе изучены процессы трансформации 1,1-д-метилгидразина в воде в присутствии катионов Fe^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} . Мп с использованием метода высокоэффективной жидкостной хроматографии и твердофазной микроэкстракции в сочетании с газовой хроматографией с масс-спектрометрическим детектированием на основании полученных данных установлено, что присутствие катионов Fe^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} оказывает существенное влияние на процессы трансформации 1,1-д-метилгидразина в воде.

Введение

Экологическую угрозу для окружающей среды Центрального Казахстана, в частности, в районах падения 1 ступеней ракетносителей «Протон», запускаемых с космодрома «Байконур», представляет широко распространенный компонент жидких ракетных топлив - 1,1-диметилгидразина (1,1-ДМГ), являющийся веществом первого класса опасности [1,2]. При падении остаточных частей ракет-носителей на землю остатки топлива в баках 1-й ступени носителя «Протон» могут достигать 1,5 тонны, часть поступающего топлива сгорает и испаряется в атмосферу, часть - захватывается растительностью, проникает в почву, растворяется в воде [3].

В экосистемах 1,1-ДМГ активно вступает в реакции, в результате которых образуются токсичные его производные, такие как нитрозодиметиламин (НДМА), диметиламин (ДМА), тетраметилтеразен (ТМТ), 1-метил-1Н-1,2,4-триазол (МТА), 1-формил-2,2-диметилгидразин (ФДМГ), диметилгидразон формальдегида (ДМГФА) и другие. Большинство производных 1,1-ДМГ токсичны, некоторые относятся к канцерогенным и мутагенным веществам [3-5].

Учеными проведены многочисленные исследования процессов химического превращения 1,1-ДМГ как в модельных, так и реальных системах [6-9]. В ходе исследований установлено, что на процессы химических превращений 1,1-ДМГ в объектах окружающей среды влияет множество факторов, важнейшим из которых является присутствие различных переходных металлов, в частности меди (II) [10] и др.

Целью данной работы было установить закономерности протекания процессов трансформации 1,1-ДМГ в воде в присутствии катионов Fe^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} .

Материалы и методы

Исходные вещества:

1-Метил-1Н-1,2,4-триазол 99%, диметилгидразон формальдегида 90%, 1-формил-2,2-

дгшитгидразин 99% были синтезированы в ИХН им. А.Б. Бектурова (Алматы, РК), 1,1-диметилгидразин 98% (Sigma Aldrich); *n*-нитробензальдегид 98% (Fluka); соляная кислота конц. хч.; калия гидроокись, хч.; натрия гидроокись, ч.; уксусная кислота ледяная, хч.; щетонитрил марки ОСЧ 0 для ВЭЖХ («Криохром», РФ);

Оборудование:

Высокоэффективный жидкостный хроматограф (ВЭЖХ) Agilent 1100 series с микродегазатором, четырехканальным градиентным насосом, устройством для ручного ввода проб и диодно-матричным детектором. Водные образцы перед вводом в хроматограф фильтровали через мембранный фильтр из регенерированной целлюлозы с диаметром пор 0,50 мкм.

Газовый хроматограф с масс-спектрометрическим детектором Agilent 6890N/5973N (Agilent, Santa Clara, USA), оснащенный автосамплером CTC Combi-Pal (CTC Analytics AG, Switzerland) с возможностью автоматизации твердофазной микро экстракции и кондиционирования волокон.

Определение содержания 1,1-ДМГ, МТА, ДМГФА, ФДМГ и НДМА проводили методом ВЭЖХ по полученным градуировочным зависимостям. Параметры хроматографирования приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Параметры определения 1,1-ДМГ и продуктов его трансформации методом ВЭЖХ со спектрофотометрическим детектированием

Параметр	Значение				
	1,1-ДМГ	МТА	ФДМГ	НДМА	ДМГФА
Хроматографические колонки	Zorbax Eclipse XDB-C8; 4,6x75 мм, диаметр частиц - 3,5 мкм	Zorbax Eclipse XDB-Phenyl; 4,6x75 мм, диаметр частиц - 3 мкм			
Подвижная фаза	ACN : H ² O = 60 : 40	ACN : H ² O = 5 : 95			
Время удерживания	2,15±0,05 минут	1.47±0,05 минут	1,1 ±0,05 минут	1,4±0,05 минут	1.9±0.05 минут
Длина волны детектирования	390 нм	195 нм		230 нм	237 нм
Скорость потока подвижной фазы	1 см ³ /мин				
Объем вводимой пробы	20 мкл				
Время анализа	2,5 минуты				

Твердофазную микроэкстракцию (ТФМЭ) производных 1,1-ДМГ из образцов воды проводили в газовой фазе при температуре 50°C, скорости вращения инкубатора - 250 об/мин, времени преинкубации 20 минут. Анализируемые вещества десорбировали в испарителе газового хроматографа при температуре 250°C в течение 30 с. Волокно кондиционировали при температуре 250°C в потоке гелия перед процессом экстракции 1 минуту и после стадии десорбции 20 минут. Для анализа использовали сорбционное волокно на основе полидиметилсилоксана/дивинилбензола толщиной пленки 65 мкм.

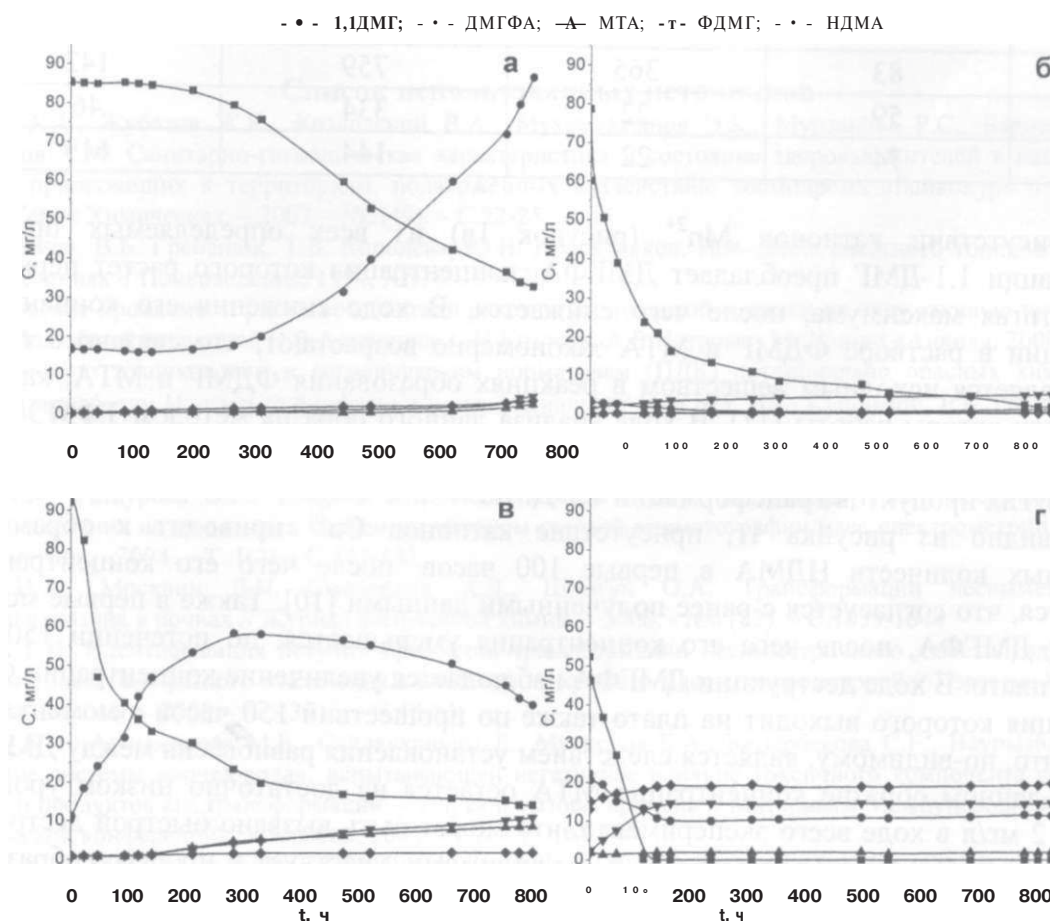
Определение продуктов трансформации 1,1-ДМГ методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим/ (ГХ/МС) детектированием. Для хроматографирования использовали следующие параметры: температура устройства для ввода пробы 250°C, режим ввода пробы - без деления потока, колонка HP-INNOWAX 30м x 0,25мм, толщина пленки 0,25 мкм, скорость газа-носителя (гелий) - 1 мл/мин (постоянный поток), температура

хроматографирования 35°C - 5 минут, 5°C/мин нагрев до 150°C - 10 минут, температура интерфейса МСД 240°C. Режим детектирования - полный ионный ток в диапазоне массовых чисел m/z 10-170.

Результаты и обсуждение

Для эксперимента были приготовлены растворы солей Re^{3+} , Si^{2+} , Mn^{2+} концентрациями 100 мг/л объемом 500,0 мл. В качестве контрольного образца использовали дистиллированную воду. Во все приготовленные образцы вносили по 64 мкл 1,1-ДМГ, что соответствует его концентрации в растворе 100 мг/л. Через определенные интервалы времени из приготовленных образцов отбирали аликвотные части воды и определяли в них содержание 1,1-ДМГ и продуктов его трансформации: ДМГФА, МТА, ФДМГ и НДМА.

На основании результатов анализа водных образцов построены зависимости концентраций 1,1-ДМГ, ДМГФА, МТ, ФДМГ и НДМА от времени после введения 1,1-ДМГ. Изменение концентрации указанных веществ в растворе со временем представлено на рисунке 1.



а - H₂O (диет); б - H₂O (диет) + Fe^{3+} ; в - H₂O (диет) + Mn^{2+} ; г - H₂O (диет) + Si^{2+} , концентрации катионов металлов - 100 мг/л

Рисунок 1 - Изменения концентраций 1,1-ДМГ, ДМГФА, МТА, ФДМГ и НДМА в исследованных образцах воды со временем

По окончании эксперимента все образцы были проанализированы на наличие триметиламина (ТМА), тетраметилгидразина (ТМГ), ДМГФА, ТМТ, диметиламиноацетонитрила (ДМААН), МТА, ФДМГ и НДМА методом ГХ/МС при использовании в качестве пробоподготовки твердофазной микроэкстракции. Для интегрирования полученных хроматограмм использовали хроматограммы по отдельным ионам, которые обеспечивали наибольшую селективность и чувствительность для каждого соединения. Полученные данные представлены в таблице 2.

Из полученных зависимостей изменения содержания 1,1-ДМГ и продуктов его трансформации видно, что во всех образцах воды концентрация 1,1-ДМГ со временем

уменьшается. Как и предполагалось ранее, присутствие в воде катионов Fe^{3+} , Si^{4+} , Mn^{2+} оказывает существенное влияние на ход образования продуктов трансформации 1,1-ДМГ. Как видно из рисунков 1б, 1в, 1г скорость трансформации 1,1-ДМГ в образцах воды в присутствии катионов металлов увеличивается в ряду $\text{Si}^{4+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Mn}^{2+}$.

Таблица 2 - Результаты анализа образцов методом ТФМЭ/ГХ/МС

Соединение	Детектируемый ион, m/z	Площадь пика, тыс., в образце в присутствии		
		H_2O (дист) + Fe^{3+}	РbO (дист) + Mn^{2+}	РРО (дист) + Si^{4+}
ТМА	58	н/о	225	124
ТМГ	88	н/о	639	3376
ДМГФА	72	14	17692	19
ТМТ	116	85	83555	23779
ДМААН	83	н/о	917	1616
МТА	83	365	759	142
ФДМГ	59	22	334	46
НДМА	74	22	144	619

В присутствии катионов Mn^{2+} (рисунок 1в) из всех определяемых продуктов трансформации 1,1-ДМГ преобладает ДМГФА, концентрация которого растет первые 300 часов, достигая максимума, после чего снижается. В ходе снижения его концентрации, концентрации в растворе ФДМГ и МТА закономерно возрастают, что связано с тем, что ДМГФА является исходным веществом в реакциях образования ФДМГ и МТА, как ранее предполагали авторы работы [11]. В ходе анализа данного образца методом ТФМЭ/ГХ/МС были зарегистрированы значительные отклики ТМТ и ДМГФА, значительно превосходящие отклики других продуктов трансформации 1,1-ДМГ.

Как видно из рисунка 1г, присутствие катионов Si^{4+} приводит к образованию значительных количеств НДМА в первые 100 часов, после чего его концентрация не уменьшается, что согласуется с ранее полученными данными [10]. Также в первые моменты образуется ДМГФА, после чего его концентрация уменьшается, по истечении 150 часов выходя на плато. В ходе деструкции ДМГФА наблюдается увеличение концентрации ФДМГ, концентрация которого выходит на плато также по прошествии 150 часов с момента ввода 1,1-ДМГ, что, по-видимому, является следствием установления равновесия между ДМГФА и ФДМГ. В данном образце концентрация МТА остается на достаточно низком уровне, не превышая 2 мг/л в ходе всего эксперимента, что может быть вызвано быстрой деструкцией 1,1-ДМГ в начале эксперимента, который, по-видимому, участвует в процессе образования МТА из ДМГФА. Также в образцах в присутствии катионов меди методом ТФМЭ/ГХ/МС можно отметить значительные отклики ТМТ, ТМГ, НДМА и ДМААН.

В присутствии катионов Fe^{3+} (рисунок 1б) концентрации в растворе определяемых продуктов трансформации ФДМГ не превышают 5 мг/л в ходе всего эксперимента, несмотря на достаточно быстрое уменьшение концентрации 1,1-ДМГ. Этот факт можно объяснить образованием других производных 1,1-ДМГ, которые невозможно обнаружить методом ВЭЖХ с диодно-матричным детектированием. Также следствием трансформации 1,1-ДМГ может быть образование комплексных соединений, которые также невозможно обнаружить используемыми в ходе исследований методами, что и было показано обнаружением очень малых откликов при анализе данного образца методом ТФМЭ/ГХ/МС.

Таким образом, проведенные исследования позволили установить следующее:

1) Используемый в работе подход целесообразен при изучении процессов трансформации 1,1-ДМГ.

2) Присутствие катионов Fe^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} оказывает существенное влияние на процессы трансформации 1,1-ДМГ в воде.

3) Катионы марганца катализируют реакцию образования ДМГФА из 1,1-ДМГ и не оказывают каталитического эффекта на другие реакции.

4) Катионы меди катализируют реакцию образования ДМГФА и НДМА из 1,1-ДМГ, а также в меньшей степени реакцию образования ФДМГ из ДМГФА.

5) 1,1-ДМГ в присутствии катионов железа по нашему мнению, образует комплексные соединения, которые не удастся определить используемыми методами.

6) В ходе исследования образцов методом твердофазной микроэкстракции в сочетании с ГХ/МС показана необходимость контроля других производных 1,1-ДМГ в ходе проведения подобных экспериментов, особенно тетраметилтетразена, отклик которого существенно превышал отклики других соединений.

Полученные результаты могут быть успешно применены для прогнозирования уровней загрязнения водных объектов, находящихся в районах падения отделяющихся частей "акетоносителей".

Список использованных источников

1. Белоног А.А., Жубатов Ж.К., Козловский В.А., Мухамеджанов Э.К., Мурзанова Р.С., Бариева Б.Ш., Магомадов А.М. Санитарно-гигиеническая характеристика и состояние здоровья жителей в населенных пунктах, прилегающих к территориям, подверженным воздействию космодрома «Байконур» // Вестник КазНУ. Серия Химическая. - 2007. - №5(49). - С.22-25
2. Н.С. Касимов, В.Б. Гребенюк, Т.В. Королева, Ю.В. Проскуряков. Поведение ракетного топлива в почве, воде и растениях // Почвоведение, 1994, №9, с. 110-120
3. Экологические проблемы и риски воздействий ракетно-космической техники на окружающую природную среду // Под общей редакцией В.В.Адушкина, С.И.Козлова, А.В.Петрова.- М.:Изд-во «Анкил», 2000, 640 с.
4. Справочник по токсикологии и гигиеническим нормативам (ПДК) потенциально опасных химических веществ (разработки Института биофизики и его филиалов) / Под ред. В.С. Кушневой, Р.Б. Горшковой. - М.: ИздАТ, 1999.-С. 272.
5. Химия нитро-и нитрозогрупп / Под ред. Г. Фойера. - М.: Мир, 1973. - Т.2. - С. 187-190
6. Буряк А.К., Татаурова О.Г., Ульянов А.В. Исследование продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина на модельных сорбентах методом газовой хроматографии/масс спектрометрии // Масс-спектрометрия. - 2004. - Т. 1(2). - С.147-152;
7. Родин И.А., Москвин Д.Н., Смоленков А.Д., Шпигун О.А. Трансформации несимметричного диметилгидразина в почвах // Журнал фгшгческой химии. - 2008. - №6 (82). - С.1039-1044
8. Кенесов Б.Н. Идентификация летучих продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина в почвах методом парового извлечения в сочетании с хромато-масс-спектрометрией // Известия НАН РК. Серия химическая. - 2008. - №5(371). - С.48-53;
9. Кенесов Б.Н., Алимжанова М.Б., Сайлауханулы Е., Мусрепов Б.А., Батырбекова С.Е., Наурызбаев М.К. Состояние системы «почва-вода», испытывающей негативное влияние токсичного компонента ракетного топлива и продуктов его трансформации. - Наука и вызовы времени // Материалы Международной научно-практической конференции. - Алматы, 2008. - Т.2. - С. 107-114
10. G. Lunn, E. B. Sansone. Oxidation of 1,1-dimethylhydrazine (UDMH) in aqueous solution with air and hydrogen peroxide // Chemosphere, Vol. 29, No. 7, 1994, pp.1577-1590.
- И. Алимжанова М.Б., Кенесов Б.Н., Батырбекова С.Е., Carlsen L., Наурызбаев М.К., Трансформация несимметричного диметилгидразина в водных экстрактах почв // Известия НАН РК. Серия химическая. - 2009. - №1(373). -С.87-92

1,1 ДИМЕТИЛГИДРАЗИННІІ ТЕМІР (ІІІ), МЫС (ІІ) ЖӘНЕ МАРГАНЕЦ (ІІ) КАТИОНДАРЫ КАТЫСЫНДА СУДАҒЫ ТРАНСФОРМАЦИЯ ПРОЦЕСТЕРШІ ЗЕРТТЕУ

М.Б. Алимжанова, Г.Н. Досжан, Б.Н. Кенесов, С.Е. Батырбекова, М.К. Наурызбаев

Жаңыста жоғары эффективді сұйық хроматография (ЖЭСХ) және масс-спектрометриялық детектрлеуі бар газды хроматографиямен біріккен катты фазалы микроэкстракция әдістері қолданылды. 1,1-диметилгидразиннің (1,1-ДМГ) Fe^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} катиондары катысында судағы трансформация процестері зерттелді. Алынған мәліметтер негізінде Fe^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} катиондары 1,1-ДМГ судағы трансформация процестеріне әсер ететіндігі көрсетілді.

THE STUDY OF 1,1-DIMETHYLHYDRAZINE TRANSFORMATION PROCESSES IN WATER IN THE PRESENCE OF IRON (III), COPPER (II) AND MANGANESE (II) CATIONS

M.B. Alimzhanova, G.N. Doszhan, B.N. Kenessov, S.E. Batyrbekova, M.K. Nauryzbaev

1,1-Dimethylhydrazine (1,1-DMH) transformation processes in water in the presence of Fe^{1+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} cations were studied in this work using the methods of high performance liquid chromatography (HPLC) and solid phase microextraction allied with gas chromatography with mass-spectrometric detection. Under the findings it is determined that the presence of Fe^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} cations have an effect on 1,1-DMH transformation processes in water.

УДК 620.197.3:621.643.23

СУ КУБЫРЛАРЫН КОРРОЗИЯДАН КОРГАУ УУИИ ИНГИБИТОР ТАНДАУ

П.Т. КушEROва, Р.А. Кулбекова

эл-Фараби атындагы Казак улттык университет!

PartvKush@mail.ru

r.k.85№.mail.ru

Электрoхимиялык эдк арцылы су кубырларында журепин коррозия проца мен тасымалдана коррозиялык белсендия зерттелген. К,убырларды коррозиядан коргау ууиин ингибиторларды колтиинидинизи кврсенилген.

Канрп гылымда металл коррозиясы және онымен куресу мәселелері айтарлықтай жетктштерге жеткен. Эщпрютерге жаца метал енлмдері енуде және сонымен коса пайдалану келемдері де артуда. Осіресе Казакстанда мунай алу мен тасымалдау, сумен камтамассыз ету] жумыстарында пайдаланатын эр турлі куймалардан жасалган куралдар, машиналар мен кубырлардың сапасы маңызды. Эрине мунда металдың тотыгып кетуі нәтижесінде миллиондаган металл шыгындары, ешмнш теплуі нәтижесшде коршаган ортаның ластануы және коррозиямен куресуге жумсалган миллиондаган доллар шыгындары да орын алуда.1 Коррозиялык ыдырау енеркэсштеп куралдардьвд жарамдылык мерзімдерш кыскартады, сол ушш шиюзаттар мен одан алынатын ешмдер апатгык жагдайда жиі тегшедь Улкен кашыктыкка созылган су тасымалдайтын кубырдын коррозияга ушырауы судың коррозия ешмдерімен ластануына және сонгы саты - кубырдың Тестуі немесе жарылуына экелш согады. Еч берік кубырлардың езі 10-12 жылдан сон желшш 50%-га дейш етюзпштк кабшетшен айырылады. Ондагы суды тазалау мен айдау ууиін кеп куат пен шыгын керек.

«Астрахан-Мангышлак» су кубыры және оның «Кулсары-Тешз» агысының магистралдары Батые Казакстанның мунай ещпркш сумен жабдыктау ушш, техникалык сумен камтамассыз ету **ууиін** және тургын хальщты ауызеумен камтамассыз ету **уш\и** колданылады [1]. Бул сукубырының узындыгы 1041 км-ге дейш созылады, онын бір жершен кеткен акау кептеген кийыншылык тугызатыны аныщ.

Бул мәселелерді шешу жолында кептеген ингибиторлар мен каптамалар жасалынды. Зерттеулер бізге жана мәлімет пен жана бір касиет™ бар зат беруде. Сонымен катар жаца касиетке ие материалдар алудьвд химиялыщ технологиясында нанотехнологияның орны зор. Ол материалдарга кажетп касиеттерді беруге мумкшдк *береди* TinTi буйымды жасау кезшде. Бізде Казіргі кезде сукубырларын коррозиядан коргау **ууиін** полифосфатты және латексп ингибитор колданылуда. Оның коргагыштык кабшетш аныктау арнайы тапсырыспен зертханаларда журпзшеда, солардың бірі «КазТрансОйл» АК, филиалының ФТО (ғылыми-техникалык орталык).

Беткі кабаттарды коргаушы каптама тузу аркылы коргау мәселесшщ шешмше поликомпонентп материалдың жеке компоненттершщ рольдерш жеке және эсерлескен куйшде жуйел! және мукият зерттеу керек [2].