

## Возможность вольтамперометрического определения высокотоксичных веществ в объектах окружающей среды на металл-полимерных электродах на примере гидразина

© 2015. И. В. Коваленко<sup>1</sup>, к.т.н., с.н.с., А. М. Смолин<sup>2</sup>, аспирант, Д. В. Жужельский<sup>3</sup>, с.н.с., Н. Е. Кондратьева<sup>4</sup>, ассистент,

<sup>1</sup>Научно-исследовательский центр Федерального управления по безопасному хранению и уничтожению химического оружия,

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна,

<sup>3</sup>Открытое акционерное общество «ГосНИИхиманалит»,

<sup>4</sup>Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики,  
e-mail: fubhuho@mail.ru, alexsmolin@himanalit.ru, dmitry@volta.spb.ru, vkondratiev@mail.ru

В статье описаны новые подходы к разработке электрохимических сенсоров для определения гидразина в различных объектах. Отмечается, что в настоящее время существует недостаточное количество официальных методик для анализа гидразина в природных и сточных водах на уровне утверждённых величин ПДК и выявлена необходимость разработки методики определения гидразина с нижним порогом определения близким к ПДК. Предложены электродные сенсоры на основе ансамбля наночастиц палладия в полимерной матрице, позволяющей осуществлять высокочувствительное определение гидразина в составе вольтамперометрического комплекса АВС-1.1. Изучены и подобраны оптимальные условия определения концентрации гидразина, определены диапазоны концентраций для детектирования гидразина. Установлен предел обнаружения гидразина 3 мкг/дм<sup>3</sup> в водных растворах предложенным методом, что близко к величинам ПДК, утверждёнными нормативными документами.

This article describes new approaches for developing of electrochemical sensors for the determination of hydrazine in various samples. It was noted that there are currently insufficient number of formal methods for the qualitative hydrazine analysis in natural and waste waters at a level of limit of detection. Therefore there is need the development of method for hydrazine determining with concentration close to limit of detection. The electrode sensors have been proposed based on the ensembles of palladium nanoparticles in a polymer matrix, which allows highly sensitive hydrazine determination by using voltammetric analyzer АВС 1.1. It was studied and found optimal conditions for determining of hydrazine and linear concentration ranges for hydrazine detection. The detection limit of hydrazine 3 mg/dm<sup>3</sup> in aqueous solutions by proposed method was established, which is close to the values of the limit of detection as approved by environmental regulations.

**Ключевые слова:** гидразин, палладий, сенсор, электрохимический комплекс, модифицированный электрод, вольтамперометрия.

**Keywords:** hydrazine, palladium, sensor, voltammetric analyzer, electrochemical complex, modified electrode, voltammetry.

В настоящее время известно около 20 млн. химических соединений, из которых 60–80 тысяч производятся в промышленном масштабе [1–4]. Загрязнение химическими веществами атмосферного воздуха, воздуха рабочей зоны, питьевой воды и воды водных объектов, почвы даёт основание считать химический фактор одним из ведущих факторов риска для здоровья настоящих и будущих поколений.

Вопросы контроля высокоопасных и опасных веществ в объектах производственной и окружающей природной среды остаются актуальными и в настоящее время. Так, на-

пример, для осуществления мероприятий химико-аналитического контроля содержания различных вредных веществ при уничтожении химического оружия используется более 300 методик измерений. Преобладающими из них являются методики, основанные на использовании газохроматографического метода с применением различных детекторов. Широкое применение также получили и другие методы, такие как титриметрический, ферментативный, ионометрический, фотометрический, капиллярного электрофореза, полярографический и хромато-масс-спектрометрический.

Значительный опыт химико-аналитического контроля высокоопасных веществ, накопленный в ходе выполнения работ по уничтожению запасов химического оружия в Российской Федерации, реализованные методологические и методические подходы указывают на необходимость использования полученных в этой отрасли ценных знаний в целях совершенствования методов экологического контроля и других опасных химических веществ [5]. К числу таких веществ относится гидразин.

Гидразин и его производные являются токсичными веществами, присутствие которых в воде, воздухе и других объектах даже в низких концентрациях опасно для здоровья человека. Поэтому поиск надёжных и простых способов детектирования этих химических веществ представляет важную задачу для создания безопасных условий жизнедеятельности. Это особенно актуально в связи с тем, что гидразин и его производные по-прежнему широко используются в различных областях промышленности, техники, сельского хозяйства [6-8].

Так, гидразин и его алифатические производные широко используются в хозяйственной деятельности человека как ценные химические реагенты в химической промышленности и фармацевтике. Они входят в состав катализаторов, ингибиторов коррозии, выступают как антиоксиданты, эмульгаторы, восстанавливающие агенты, красители питания, а также используется вместо сульфита натрия в котлах в качестве поглотителя кислорода для предотвращения кислородной коррозии.

Гидразин является компонентом высокоэффективного ракетного топлива из-за его высокой восстанавливающей способности и освобождения большой энергии. Он также присутствует в составе компонентов некоторых взрывчатых веществ.

В сельском хозяйстве гидразин и производные по-прежнему используются в составе пестицидов, регуляторов роста растений.

Энергетические блоки тепловых электростанций, работающие в жёстких коррозионных условиях (высокая температура (505–520°С) и давление (14 МПа водяного пара), подвергаются сильной коррозии. В целях увеличения срока эксплуатации энергетических котлов для предотвращения негативного влияния коррозии проводят обескислороживание питательной воды с помощью гидразина [9].

Гидразин относится к веществам первого класса опасности. Гидразин и его производные – высокотоксичные загрязнители окру-

жающей среды, обладают канцерогенным и мутагенным действием. Разбавленные растворы гидразина и его солей губительно действуют на морские водоросли, одноклеточные и простейшие организмы. У млекопитающих гидразин вызывает судороги. В организм животных гидразин и его производные могут проникать многими путями: при вдыхании паров, через кожу или через пищеварительный тракт. Хотя контакт с небольшим количеством гидразина вряд ли причинит значительный вред, однако длительное воздействие его оказывает разрушительное воздействие на внутренние органы (печень, почки) и центральную нервную систему человека.

При надлежащем контроле вероятность неконтролируемой утечки гидразина в окружающую среду невелика, тем более что гидразин быстро разрушается в присутствии кислорода и обнаружение высоких уровней гидразина в окружающей среде маловероятно. Однако длительное воздействие даже малых концентраций гидразина может быть действительно опасным для людей, находящихся в контакте с ним.

Среди существующих методов обнаружения гидразина преобладают экстракционно-хроматографический метод [9], титриметрия [10], кулонометрия [11], спектрофотометрия [12] и электрохимические методы [13–15]. Для определения гидразина в концентрациях близких или ниже ПДК необходим в высшей степени чувствительный метод.

Одним из таких методов детектирования гидразина на уровне низких содержаний в воде и воздухе является использование метода вольтамперометрии и амперометрии на химически модифицированных электродах. Электрохимические сенсоры имеют ряд преимуществ для использования в переносном варианте приборов по определению гидразина и особенно в полевых условиях при анализе объектов окружающей среды.

Адекватность оценки воздействия гидразина на окружающую среду и обеспечения её безопасности определяется используемыми методиками химического анализа. Необходимость их совершенствования вызвана современными требованиями по обеспечению высокого уровня селективности, не допускающего ложно-положительного обнаружения, а также по повышению чувствительности из-за ужесточения санитарно-гигиенических нормативов. Низкая трудоёмкость и экспрессность методик, доступность их широкому кругу лабораторий также должны быть учтены

среди требований к методикам экологического контроля из-за большого объема выполняемых аналитических работ при обследовании значительных по масштабам территорий.

Таким образом, разработка сенсоров по определению гидразина в объектах окружающей среды является важной областью исследования.

Предельно допустимая концентрация гидразина в воде санитарно-бытового назначения составляет  $0,01 \text{ мг/дм}^3$  [6], в воде рыбохозяйственных объектов –  $0,00025 \text{ мг/дм}^3$  [7]. Считается, что для корректного проведения анализа предел определения гидразина по методическому обеспечению должен быть в 2-5 раз ниже ПДК [8]. В настоящее время официальных методик, позволяющих определить гидразин на уровне ПДК, существует ограниченное количество [8].

До недавнего времени в нашей стране определение концентрации гидразина в сточных водах можно было осуществить по отраслевому стандарту Министерства энергетики и электрификации СССР, введённому в 1986 году (ОСТ 34-70-715-85), в соответствии с которым проводится фотокolorиметрическое определение гидразина по интенсивности окраски азина, образовавшегося при его взаимодействии с пара-диметиламинобензальдегидом. Зарубежные методики определения гидразина в природных и сточных водах аналогичны вышерассмотренной методике и имеют нижнюю границу определения гидразина на уровне  $0,005 \text{ мг/дм}^3$ .

Анализ литературных источников показал, что с помощью официальных методик определить ПДК гидразина невозможно, и в том случае, если аналитическая лаборатория не обнаруживает гидразин в пробе, то в протоколе анализа ей необходимо записать: «Концентрация гидразина менее  $0,005 \text{ мг/дм}^3$ ». Поскольку нормативы природоохранного законодательства по содержанию гидразина в сточных водах довольно жёсткие, то природоохранные органы делают вывод о превышении ПДК в 20 раз и налагают на предприятие несправедливый штраф за загрязнение окружающей среды.

Для решения задачи по созданию высокочувствительного способа определения гидразина нами был принят за основу электрохимический метод. Использование электрохимических датчиков является наиболее предпочтительным: конструкция их проста, они технологичны в изготовлении, обладают значительными возможностями по миниатю-

ризации, обладают высокой чувствительностью и воспроизводимостью по сравнению с другими не электрохимическими методами.

Для снятия циклических вольтамперограмм нами использовался анализатор вольтамперометрический АВС-1,1 (ООО «НТФ «Вольта», производство Россия) с вращающимся дисковым электродом (ВДЭ).

Используемый электрохимический комплекс для определения гидразина базируется на основе компьютерного вольтамперометрического анализатора и системы сенсоров/электродов, объединённых в электрохимической ячейке (рис. 1).

В основе комплекса лежит регистрирующий прибор, представляющий собой устройство для измерения вольтамперных характеристик анализируемых проб. Дальнейшая компьютерная обработка полученных вольтамперных кривых позволяет рассчитать содержание определяемых веществ в анализируемой пробе. Важной составной частью прибора является сенсорная часть: вольтамперометрические датчики, основанные на применении нанокompозитных материалов и организация ячейки для проведения измерений.

В основу электрохимического сенсора был положен подход использования стабильных и воспроизводимых наноструктур, а именно – металл-композитных материалов на основе проводящих полимеров [14]. В качестве чувствительного электрода используются дис-



Рис. 1. Электрохимический комплекс для определения гидразина на основе компьютерного вольтамперометрического анализатора и системы сенсоров/электродов, объединённых в единой электрохимической ячейке.

персные частицы металлов, включённые в проводящий полимер, которые можно рассматривать как ансамбль микроэлектродов, что обеспечивает, с одной стороны, их большую активную площадь поверхности, а с другой – повышенную активность и возможность существенной миниатюризации сенсоров в целом. Одновременно такой вариант исполнения сенсора позволяет значительно сэкономить использование благородных металлов (платина, золото, палладий и др.), которые обычно используются в электрохимических сенсорах в виде компактных макроэлектродов.

Электрохимические измерения проводили в стеклянной трёхэлектродной ячейке при комнатной температуре ( $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ). Измеряемые потенциалы приводятся относительно хлорсеребряного электрода (х.с.э.) в насыщенном растворе NaCl. Использовалась двухключевая модель электрода ЭСр-10101/4.2 ( $E = 0,202$  В отн. н.в.э.), внешняя оболочка была заполнена 0,1 моль/л раствором  $\text{KNO}_3$ . Скорость развёртки потенциала составляла 50 мВ/с. Электрохимические измерения на вращающемся дисковом электроде были проведены с частотой вращения 1000 об./мин. Во всех измерениях объём фонового раствора в ячейке равен 5 мл. Все концентрации гидразина указываются с учётом разбавления.

В работах [13, 14] было показано, что электрохимически полученные плёнки полимеров с включениями наночастиц палладия оказались достаточно эффективными для окисления гидразина и стабильными электродами, однако их использование осложнено многоступенчатой процедурой получения электродов. Для упрощения этой процедуры нами был использован способ получения водорастворимых дисперсий металл-полимерных композитов PEDOT:PSS/Pd. Получение растворов металл-полимерных композитов является важным практическим результатом. Этот способ позволяет более технологично наносить частицы катализатора на различные, в том числе и на непроводящие, подложки методом распыления или нанесения капли раствора на электрод-подложку. Эта методика приготовления электродов особенно актуальна при широком использовании электродов-сенсоров.

Свойства электродов PEDOT:PSS/Pd были протестированы в растворах фосфатного буфера с различным содержанием гидразина ( $10^{-6}$ – $10^{-4}$  моль/л). Экспериментально было показано, что электрокаталитическое окисление гидразина на электроде на основе поли-3,4-этилендиокситиофена с включениями ча-

стиц палладия в фосфатном буфере (рН 6,86) протекает при потенциале около 0,1 В.

Процесс каталитического окисления гидразина является диффузионно-контролируемым, чувствительность электрохимического отклика композитных плёнок PEDOT:PSS/Pd к перемешиванию раствора была подтверждена на вращающемся дисковом электроде.

В дальнейшем все измерения проводились при скорости вращения электрода 1000 об./мин. При длительном цикле экспериментов наблюдалась хорошая стабильность вольтамперограмм в пределах ограниченного диапазона потенциалов (от  $-0,5$  до  $+0,2$  В), что указывает на отсутствие заметных потерь палладия. Увеличение концентрации гидразина в растворе сопровождалось повышением общего предельного тока, связанного с электроокислением гидразина. Предельные токи были пропорциональны концентрации  $\text{N}_2\text{H}_4$  в диапазоне  $1,0 \times 10^{-7}$  –  $5,2 \times 10^{-5}$  моль/л. Это может служить основой метода электрохимического определения гидразина, который состоит в регистрации токов пика на циклическом вольтамперометре, зависящего от концентрации или измерении токов при постоянном потенциале в области пика.

Для практического анализа более удобно проводить измерения при постоянном потенциале методом амперометрических измерений. Чувствительность электрода PEDOT:PSS/Pd к гидразину была определена этим методом на вращающемся дисковом электроде, при выбранном постоянном потенциале  $E = +0,1$  В, соответствующем предельному току волны окисления гидразина.

На рисунке 2 показана зависимость отклика PEDOT:PSS/Pd (плёнки, полученные из растворов с различными концентрациями ионов  $\text{Pd}^{2+}$ ), на ВДЭ при последовательной добавке гидразина ( $1 \times 10^{-6}$  –  $1 \times 10^{-5}$  моль/л) в 0,2 моль/л фосфатном буферном растворе. Стабильный отклик тока достигался в течение 10 с.

На рисунке 2 видно, что данные хорошо подчиняются линейной зависимости тока от концентрации гидразина во всём исследуемом диапазоне концентраций. Было также установлено, что содержание частиц палладия оказывает существенное влияние на чувствительность электрода. Увеличение общего количества палладия в плёнке приводило к росту чувствительности, достигая насыщения при больших содержаниях палладия в плёнке. Предел обнаружения найден равным 2 мкг/

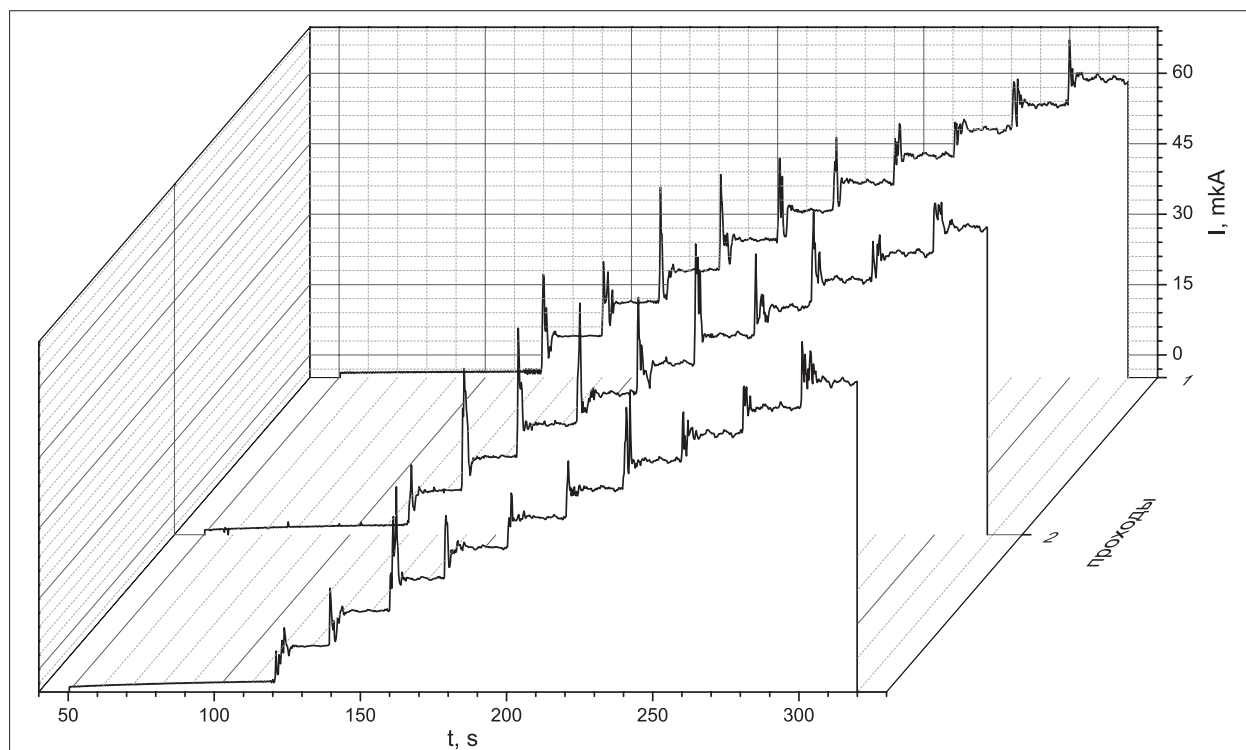


Рис. 2. Воспроизводимость токового отклика электрода PEDOT:PSS/Pd при  $E = 0,1$  В в фосфатном буферном растворе ( $pH=6,86$ ), диапазон концентраций  $N_2H_4 - 1,0 \times 10^{-6} - 1,0 \times 10^{-5}$  моль/л.

Таблица 1

Результаты экспериментального определения гидразина в сточных водах

Номер образца	Введено, мкг/дм <sup>3</sup>	Обнаружено, мкг/дм <sup>3</sup>
1	10	$9,9 \pm 0,8$
2	20	$19,6 \pm 1,3$
3	50	$48,7 \pm 2,4$
4	100	$96,8 \pm 4,6$

дм<sup>3</sup> при соотношении сигнал/шум, равном 3.

Полученное значение является достаточно низким и говорит о том, что предложенный способ электрохимического метода определения гидразина является вполне конкурентоспособным методом контроля содержания гидразина.

Тестирование электродов на многоразовое использование в растворах, содержащих  $1,0 \times 10^{-6} - 1,0 \times 10^{-5}$  моль/л гидразина, показало хорошую воспроизводимость полученных результатов. Результаты экспериментов по определению содержания гидразина в сточных водах приведены в таблице 1.

На модельных растворах было показано, что нижний предел определения гидразина составляет около 2 мкг/дм<sup>3</sup>, что находится на уровне ПДК для гидразина.

Таким образом, разработанный методический подход может являться основой для разработки методики измерения гидразина в

водных объектах на уровне регламентируемых предельно-допустимых концентраций.

### Литература

1. Вредные вещества в промышленности. Справочник. Т. 1. Органические вещества / Под ред. Н. В. Лазарева, Э. Н. Левиной. 7-е изд., перераб. и доп. Л.: Химия, 1976. 592 с.
2. Вредные вещества в промышленности. Справочник. Т. 2. Органические вещества / Под ред. Н. В. Лазарева, Э. Н. Левиной. 7-е изд., перераб. и доп. Л.: Химия, 1976. 594 с.
3. Вредные химические вещества в ракетно-космической отрасли: справочник / Под ред. В. В. Уйба. М.: «ФГБУ ФМБЦ им. А. И. Бурназяна» ФМБА России, 2011. 405 с.
4. Вредные вещества в промышленности. Справочник. Т. 3. Органические вещества / Под ред. Н. В. Лазарева, Э. Н. Левиной. 7-е изд., перераб. и доп. Л.: Химия, 1976. 595 с.
5. Растегаев О.Ю., Толоконникова Т.П., Малишевский А.О., Чупис В.Н. Хемосорбционное фотометрическое определение мышьяка в газовоздушных средах для целей экологического контроля и мониторинга // Теоретическая и прикладная экология. 2011. № 4. С. 103–107.
6. СанПИН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. Санитарно-эпидемиологические правила и нормы. М.:

Федеральный центр Госсанэпиднадзора Минздрава России, 2002.

7. Перечень рыбохозяйственных нормативов: предельно допустимые концентрации (ПДК) и ориентировочно безопасные уровни воздействия (ОБУВ) вредных веществ для воды водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение. М.: Изд-во ВНИРО, 1999.

8. Золотов Ю.А. Методология экоаналитического контроля // Журнал аналитической химии. 1999. Т. 54. № 3. С. 229.

9. Гоголашвили Э.Л., Евгеньева И.И., Евгеньев М.И. Гидразин в сточных водах тепловых электростанций: проблемы анализа // Экология и промышленность России. 2006. № 9. С. 40–41.

10. Huamin J., Weiyang H., Erkany W. Amperometric flow-injection analysis of hydrazine by electrocatalytic oxidation at cobalt tetraphenylporphyrin modified electrode with heat treatment // Talanta. 1992. V. 39. P. 45–50.

11. Malaki E.A., Koupparis M.K. Kinetic study of the determination of hydrazines, isoniazid and sodium

azide by monitoring their reactions with 1-fluoro-2,4-dinitrobenzene, by means of a fluoride-selective electrode // Talanta. 1989. V. 36. P. 431–436.

12. Dias F., Olojola A.S., Joselskis B. Spectrophotometric determination of micro amounts of hydrazine and hydroxylamine alone and in the presence of each other // Talanta. 1979. V.26.P. 47–49.

13. Batchelor-McAuley C., Banks C.E., Simm A.O., Jones T.G.J., Compton R.G. A comparison of the use of palladium nanoparticles supported on a boron-doped diamond and palladium plated BDD microdisc array // Analyst. 2006. V.131.P. 106–110.

14. Kondratiev V.V., Babkova T.A., Tolstopjatova E.G. PEDOT-supported Pd nanoparticles as a catalyst for hydrazine oxidation // J. Solid State Electrochem. 2013. V. 17. P. 1621–1630.

15. Алексеенко К.В., Баталов В.Н., Мокроусов Г.М., Мартынова Д.Н. Вольтамперометрическое определение гидразина на стеклоуглеродном электроде в водных растворах // Вестн. Том. гос. ун-та. 2013. № 376. С.192–194.