



УДК 543.544: 43

Сорбционное и хромато-масс-спектрометрическое исследование химзащитных свойств тканей для фильтрующей защитной одежды

Фатхутдинов Р.Х., Тарасов Л.А., Аракелян И.А., Антонович О.А.

ОАО «Казанский химический научно-исследовательский институт», Казань

Ульянов А.В., Сердюк Т.М., Буряк А.К.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН, Москва

Аннотация

Проведено сорбционное и хромато-масс-спектрометрическое исследование тканей, разработанных в ОАО «КазХимНИИ» для защиты от токсичных компонентов, в частности, от несимметричного диметилгидразина. Показано высокое химзащитное действие тканей при шести циклах заражения – регенерация.

Идентифицированы продукты трансформации НДМГ, образующиеся на поверхностях тканей. Сравнивая разработанные ткани, содержащие хемосорбент, и традиционно используемые, можно утверждать, что защитное действие обусловлено комплексом физико-химических процессов на поверхности: адсорбцией, хемосорбцией и разложением НДМГ на каталитически активных участках хемосорбента

Ключевые слова: диметилгидразин, сорбция, хемосорбент

Sorption and GC-MS investigation of fabric, prepared in “KazChimNII” for defense from nonsymmetrical dimethylhydrazine (NDMG) has been carried out. High preservation effect of this fabric during six cycles of sorption – regeneration demonstrated.

NDMG transformation products at the surface of fabric were identified. Comparison of fabric, containing chemisorbent, and tradition fabric possessed to find out that preservation effect based on complex of physicochemical processes: adsorption, chemo sorption and destruction of NDMG at the catalytically active places of chemisorbent.

Введение

Современное промышленное производство связано с применением широкого ассортимента химических веществ и появлением новых факторов риска для здоровья и жизни людей, работающих в химической и нефтехимической промышленности, в ракетно-космической отрасли.

В комплексе мероприятий по обеспечению безопасности промышленного персонала важную роль играют средства индивидуальной защиты как наиболее

экономически доступная и достаточно эффективная мера сохранения здоровья людей, предупреждения острых и хронических заболеваний работающих.

Особое внимание должно быть обращено на предприятия, производящие или использующие опасные и вредные вещества I-II классов опасности, в частности несимметричный диметилгидразин (НДМГ). Для проведения регламентных и ремонтных работ персонал таких предприятий необходимо обеспечить новым видом специальной одежды – фильтрующей защитной одеждой (ФЗО).

ФЗО – средство индивидуальной защиты кожных покровов человека, обеспечивающее защиту от воздействия опасных и вредных веществ перкутанного действия, содержащихся в воздухе в виде газов, паров или аэрозолей. В состав пакета материалов, из которых изготавливают ФЗО, входят фильтрующие химзащитные материалы, способные исключить или снизить до предельно-допустимого уровня (ПДУ) проникновение токсичных веществ к кожным покровам человека.

Химзащитный материал можно представить как развернутую шихту противогаса, достаточно тонкую, но имеющую большую поверхность, через которую происходит фильтрация и очистка воздуха. Обратная фильтрация через пакет материалов – удаление продуктов метаболизма, испарение пота с поверхности одежды – очень важный фактор обеспечения нормального теплового баланса, следовательно, нормальной жизнедеятельности и работоспособности человека.

В отличие от противогаса процесс фильтрации зараженного воздуха через химзащитный материал протекает в тонком слое. Однако скорость фильтрации воздуха через материал одежды значительно меньше, чем через слой шихты противогаса. Поэтому тонкие слои химзащитных материалов толщиной 0,4-0,6 мм могут обеспечивать защиту в течение достаточно длительного времени. Защитные свойства фильтрующей защитной одежды определяются выбранным материалом и конструкцией изделия. Основным свойством фильтрующих химзащитных материалов является способность очищать воздух от паров и газов химических веществ за счет различных сорбционных процессов.

Для защиты от НДМГ в качестве сорбента при разработке химзащитных материалов в ОАО «КазХимНИИ» был выбран ферроцианид меди [1,2]. Известно, что соединения меди и железа являются катализаторами многих реакций, в том числе – процесса разложения НДМГ в присутствии кислорода воздуха [3, 4], поэтому можно было предполагать активность этих соединений и на поверхности тканей.

Разработана технология импрегнирования отбеленных хлопчатобумажных тканей ферроцианидом меди. Высокодисперсный адсорбент образуется на ткани-основе в результате последовательной пропитки х/б ткани (гринсбон) растворами ферроцианида щелочного металла и соли меди [5]. Полученная химзащитная ткань ФЦМ обладает полизащитными свойствами от паров ряда высокотоксичных веществ, в частности, от НДМГ. Защитные свойства материала сохраняются после многократных стирок, нейтрализаций.

Известно, что хемосорбенты проявляют бóльшую активность при увеличении их удельной поверхности, например, при нанесении на твердые пористые носители. С учетом этого факта исследовалась возможность использования кремнезема в качестве пористого носителя комплексных соединений переходных металлов. Величина удельной поверхности кремнезема может достигать нескольких сотен квадратных метров на один грамм вещества. Использование кремнезема и его модификаций в качестве сорбентов известно давно. Например, пористые

гидросиликаты меди обладают сорбционной активностью по отношению к аммиаку [6].

Целью настоящей работы являлось исследование сорбционных свойств тканей, содержащих ферроцианид меди, в том числе нанесенный на поверхность кремнезема, к парам НДМГ.

Эксперимент

1. Приготовление образцов.

Образцы тканей готовили импрегнированием отбеленных хлопчатобумажных тканей ферроцианидом меди. Высокодисперсный адсорбент образуется на ткани-основе в результате последовательной пропитки х/б ткани (гринсбон) растворами ферроцианида щелочного металла и соли меди. Такая ткань получила название ФЦМ. Ткань КЗ, содержащая кремнезем, получена путем пропитки х/б ткани щелочным кремнеземом с последующей сушкой, отмывкой, сушкой. Высаждением ФЦМ на ткани КЗ получили ткань, содержащую комплексный сорбент. Эта ткань получила название ТЛ-3 [5]. Для сравнения использовали ткани не обладающие защитным действием от паров НДМГ – Лидер-210, с кислотоводомаслоотталкивающей отделкой и СЗЗА-ЮД, содержащей дополнительно огнезащитную пропитку на основе фосфорного соединения.

2. Пробоподготовка.

Для обработки тканей использовали ацетон ОСЧ и НДМГ по ГОСТ В 17803-72. Поскольку в процессе эксплуатации на материал одежды негативное воздействие оказывают пот, грязь, дождь, солнечная радиация защитный материал располагают между покровным слоем и подкладкой. Поэтому защитные свойства импрегнированных тканей оценивали в пакете с покровным слоем (смешанная ткань, содержащая 33 % хлопка и 67 % полиэфирных волокон) и гигиеническим слоем (хлопчатобумажная бязь).

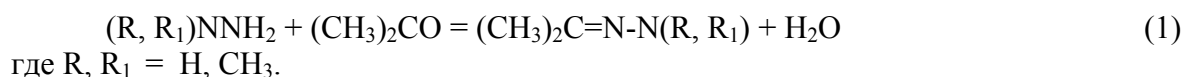
Для определения ресурса защитных свойств химзащитных тканей (ФЦМ и ТЛ-3) от паров НДМГ проведено несколько циклов заражения. Пакеты материалов выдерживали в атмосфере паров НДМГ с концентрацией 0,1 мг/л в течение 150 минут в специальной аэродинамической установке, оценивалось количество, прошедшего через пакет НДМГ, далее материал проветривали в течение 24 часов в вытяжном шкафу. Всего проведено шесть циклов заражения.

Для хромато-масс-спектрометрического эксперимента образцы тканей размером 2 * 5 см. помещали в эксикатор и выдерживали 7 суток в парах НДМГ, взятого в избытке. После выдержки образцы извлекали и помещали во флаконы с ацетоном. При этом НДМГ, гидразин и монометилгидразин образовывали соответствующие гидразоны, которые использовали для их идентификации при анализе методом газовой хроматографии масс-спектрометрии.

Критерием для оценки защитных свойств является предельно-допустимый уровень (ПДУ) при воздействии паров токсичного вещества на кожный покров, составляющий для НДМГ 0,005 мг/см².

Концентрацию НДМГ в газовой фазе определяли фотоколориметрическим методом.

Для анализа НДМГ и продуктов трансформации проводили реакцию с ацетоном, для получения его гидразона и гидразонов гидразина и монометилгидразина [7]. Связывание НДМГ и его производных в гидразоны происходит по реакции (1):



3. Методика хромото-масс-спектрометрического эксперимента

В настоящей работе применяли хромото-масс-спектрометр JMS-D300 с хромотографом HP-5890. Для хромотографического разделения применяли кварцевую капиллярную колонку 30 м x 0,5 мм со слабополярной жидкой неподвижной фазой DB-5. Хромотографическое разделение проводили в следующем режиме: температура инжектора 280 °С, скорость газа-носителя гелия 1 мл/мин, сброс 1 : 10. Для оптимизации условий хромотографического эксперимента применяли несколько режимов программирования температуры: начальная температура 30 °С в течении 4-х минут; скорость программирования температуры варьировали от 5 °/мин до 12 °/мин; конечная температура от 280 °С до 300 °С с изотермическим участком 5–10 минут.

Хромотограммы записывали по полному ионному току. Для количественного анализа использовали внутренний стандарт - дейтеронафталин. Масс-спектры получали при энергии ионизирующих электронов 70 эВ, диапазон массовых чисел от 30 до 450 m/z. Идентификация осуществлялась с помощью программы библиотечного поиска, либо на основании расшифровки масс-спектров с использованием основных закономерностей фрагментации органических соединений при ионизации электронами [8, 9].

Дополнительно использованы данные о масс-спектрах продуктов трансформации НДМГ, образующихся в газовой фазе в модельных условиях для соединений, структура которых подтверждена методом встречного синтеза [10].

Обсуждение результатов

Сравнение защитных свойств ткани ФЦМ и ткани, содержащей в качестве сорбента кремнезем (ткань КЗ), показало, что проникаемость паров НДМГ через пакет материалов с использованием ткани КЗ превышает критерий (ПДУ) через 35 минут, тогда как использование ткани ФЦМ обеспечивает защиту в течение более 150 минут (рис. 1).

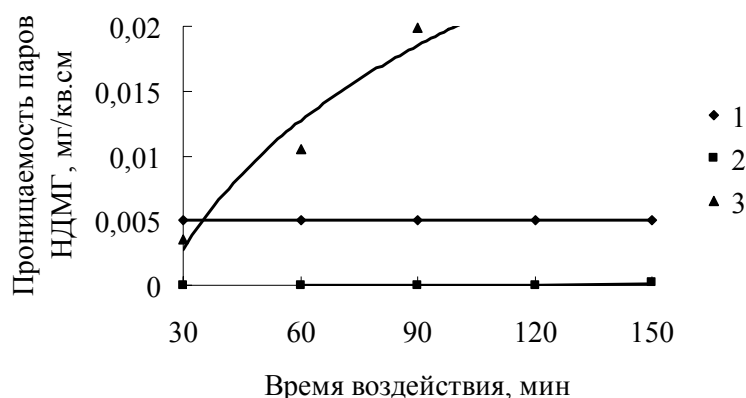


Рис. 1. Зависимость проникаемости паров НДМГ от времени заражения
1 – ПДУ; 2 – стандартный пакет материалов с тканью ФЦМ; 3 – стандартный пакет материалов с тканью КЗ

Такой результат указывает на то, что основной вклад в защитное действие ткани вносит хемосорбция на ферроцианиде меди, а не сорбция либо хемосорбция на кремнеземе, несмотря на его большую удельную поверхность.

Проницаемость паров НДМГ через трехслойный пакет материалов с химзащитной тканью ТЛ-3, как и ожидалось, заметно меньше, чем через пакеты материалов с использованием сорбционных тканей ФЦМ. Это наглядно видно при многократных циклах заражения (рис. 2).

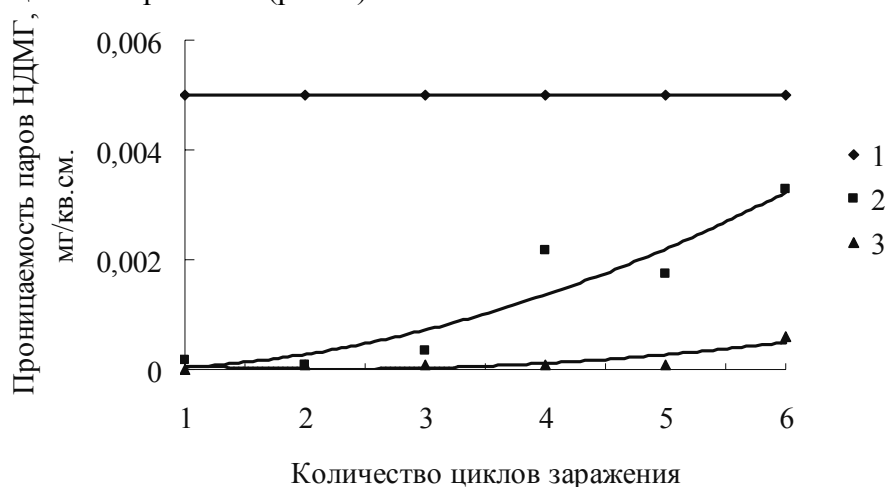


Рис. 2. Зависимость проницаемости паров НДМГ через пакеты материалов от количества циклов заражения

1 – ПДУ; 2 – стандартный пакет материалов с тканью ФЦМ; 3 – стандартный пакет материалов с тканью ТЛ-3

Полученные данные свидетельствуют, что химзащитная ткань ТЛ-3 обладает большим ресурсом защитных свойств от паров несимметричного диметилгидразина, чем ткань ФЦМ. Такой результат объясняется лучшей сорбцией ферроцианида меди на кремнеземе (более равномерным распределением по поверхности), чем на ткани и, соответственно, большей доступностью молекул ферроцианида для взаимодействия с молекулами НДМГ.

Для изучения процессов, приводящих к снижению сорбционной емкости тканей после нескольких циклов сорбции – регенерации, проведены исследования химического состава продуктов трансформации НДМГ на поверхности тканей после их длительного контакта.

Из полученных хроматограмм видно (рисунок 3), что при взаимодействии НДМГ с тканями образуются традиционные продукты трансформации, обычно наблюдаемые в грунтах и на поверхностях конструкционных материалов на начальном этапе взаимодействия [11]. Вместе с тем количественный и качественный состав этих продуктов для тканей разного типа различен (таблица 1). Наибольшее количество продуктов трансформации образуется в тканях, содержащих ферроцианид меди, это ткани ФЦМ и ТЛ-3. Из таблицы 1 видно, что среди продуктов трансформации присутствуют соединения, образовавшиеся в процессе частичного окисления НДМГ – нитрозодиметиламин, диметилформаимид; в результате свободнорадикальных реакций – гидразин, монометилгидразин и при взаимодействии продуктов трансформации между собой и с НДМГ – тетраметилтетразен, N,N- диметиламиноформаимидин. Для образования таких продуктов обычно требуется избыток НДМГ [10, 12].

При количественном сравнении этих двух тканей видно, что ТЛ-3 сорбирует примерно в 2 раза больше НДМГ и на ее поверхности образуется и сорбируется большее количество продуктов трансформации. Большую сорбционную емкость этой ткани можно объяснить наличием в ней силикагеля с развитой удельной

поверхностью, сорбция на которой НДМГ может протекать без каталитического разложения и большим количеством феррацианида меди, доступного для контакта.

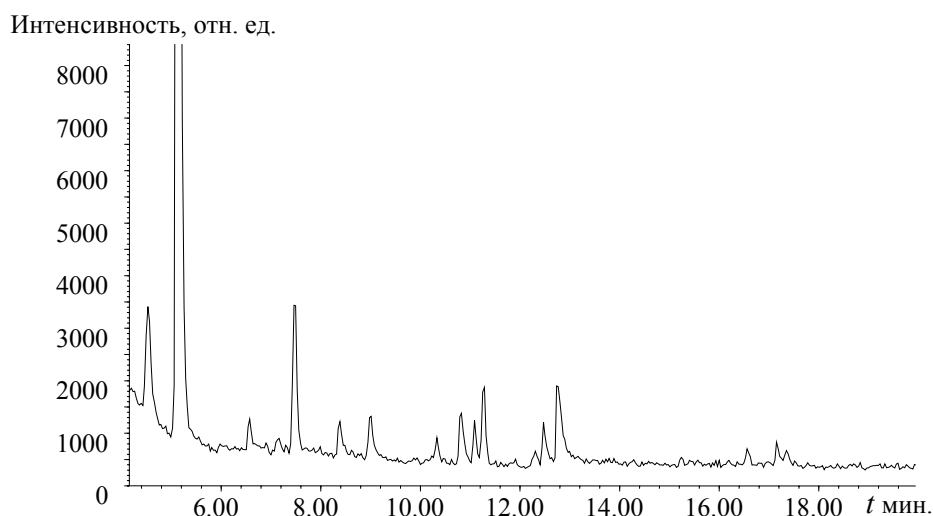


Рис. 3. Хроматограмма по полному ионному току для НДМГ и продуктов его трансформации, образовавшихся на поверхности ткани ФЦМ

Таблица 1. Идентифицированные продукты трансформации НДМГ на исследованных тканях, концентрации на площадь в мкг/см²

| № | Мин. | Вещество | m/z | ФЦМ | ТЛ-3 | С33-А | Лидер |
|------------------|------|-----------------------------|-----|--------|---------|---------|--------|
| 1 | 5.2 | НДМГ* | 100 | 365.15 | 774.01 | 940.99 | 283.05 |
| 2 | 6.6 | Нитрозодиметиламин | 74 | 25.73 | 32.16 | 6.06 | 11.31 |
| 3 | 7.5 | Монометилгидразин* | 86 | 47.07 | 54.89 | 19.38 | 13.76 |
| 4 | 8.4 | Диметилформамид | 73 | 79.43 | - | 5.90 | 5.44 |
| 5 | 11.1 | Гидразин* | 56 | 20.91 | 42.23 | 28.42 | 13.29 |
| 6 | 11.3 | Тетраметилтетразен | 116 | 25.60 | 24.36 | 1.29 | 4.50 |
| 7 | 12.5 | N,N-диметиламиноформамидин | 115 | 16.55 | 21.95 | - | 2.26 |
| 8 | 12.8 | Не идентифицировано м.в.115 | 58 | 94.00 | 212.71 | 4.38 | 69.38 |
| 9 | 16.6 | Не идентифицировано м.в.128 | 42 | 10.34 | - | - | - |
| Общее количество | | | | 684.77 | 1162.32 | 1006.41 | 403.00 |

- - вещество определяли в виде гидразона с ацетоном.

Известно, что каталитическая активность у сорбентов в реакциях разложения НДМГ появляется после обработки солями тяжелых металлов, в частности, меди [13]. Можно предполагать, что и в данном случае проявляется каталитическая активность ионов меди, хемосорбированных на поверхности кремнезема [14]. В случае тканей С33А-ЮД и Лидер-210 образуется меньшее количество продуктов трансформации, что может быть объяснено отсутствием каталитически активных ионов металлов на их поверхности. Вместе с тем ткань С33А-ЮД сорбирует наибольшее из всех рассмотренных тканей количество НДМГ, что объясняется наличием огнезащитной отделки на основе фосфорного соединения (рецептура Пробан). В этом случае сорбционное равновесие устанавливается быстрее, чем при адсорбции на поверхностях твердых сорбентов, однако каталитическое разложение

происходит в меньшей степени. Естественно, разложение НДМГ и образование продуктов трансформации происходит и самопроизвольно, в воздухе, на поверхности эксикатора, в котором выдерживали образцы, на поверхности тканей, не содержащих хемосорбента, однако, как видно из таблицы 1, количество таких продуктов в разы меньше, чем на поверхностях тканей, содержащих хемосорбент.

Сопоставляя химические и кинетические данные можно утверждать, что защитное действие тканей содержащих хемосорбент – ферроцианид меди, обусловлено комплексом физико-химических процессов, протекающих на поверхности. В первую очередь – это адсорбция, особенно активно протекающая на поверхности силикагеля, во-вторых – хемосорбция на ферроцианидном комплексе меди и, наконец, разложение НДМГ на каталитически активных участках хемосорбента.

Список литературы

1. Тарасов Л.А., Новикова Л.П. А.с. № 83741, 6.05.1977.
2. Тананаев И.В., Сейфер Г.Б. и др., Химия ферроцианидов, М. «Наука», 1971.
3. Паушкин Я.М. Химия реактивных топлив./ М.- Наука.- 1962.
4. С.Ф.Булусhev, Р.А.Гутнер и др. «Несимметричный диметилгидразин», ГИПХ, Л.,1968.
5. Аракелян И.А., Тарасов Л.А., Фатхутдинов Р.Х., Кашапов Н.Ф. // Российская научная конференция (27-30 ноября 2006 г.) Тамбов, ТГТУ, «Разработка нового защитного материала на основе неуглеродных сорбентов для промышленной фильтрующей защитной одежды», с. 268-271.
6. Кондрашева А.Л., Алексеева И.П., Алесковский В.Б., Варенко В.П., Душина А.П., Плаченнов Т.Г. Очистка паровоздушной смеси от аммиака поликремневым соединением меди // Журнал прикладной химии.1978. Т.ЛІ.Вып 8. С. 1738-1740.
7. Другов Ю.С., Родин А.А. - Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, воды и почвы. С-Петербург.: Теза, 1999, с. 104-105, 329-330, 371-373.
8. Библиотека масс-спектров Wiley 260.
9. Масс-спектрометрия органических соединений. // Вульфсон Н.С., Заикин В.Г., Микая А.И. - М.: Химия, 1986.
10. Загрязнение атмосферы и почвы. Труды IV всесоюзного совещания., Под ред. Тулупова П.Е. - Обнинск, 1989, с. 87-106.
11. Буряк А.К, Татаурова О.Г., Ульянов А.В. - Исследование продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина на модельных сорбентах методом газохроматографии/масс-спектрометрии // Масс-спектрометрия. 2004. т.1, №2. с.147-152.
12. Кабанов П.М., Муратовская О.Б., Татаурова О.Г., Ульянов А.В., Буряк А.К. Хромато-масс-спектрометрическое исследование продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина в водных растворах. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006г, Т.6. Вып.2. С.218-226.
13. Физическая химия гидразина // Греков А.П., Веселов В.Я - Киев: Наук. Думка, 1979. 264 с.
14. А.К.Buryak, М.Р.Glazunov, О.М.Muratovskaja, А.В.Uleanov, А.М.Chirkov. Investigation of interaction between 1,1-dimethylhydrazine and silica surface by thermodesorbition and chromato-mass-spectrometric methods. International conference "SILICA: from S (SYNTHESIS) to A (APPLICATION)" Mulhouse France 1998.